8.

A mon vieil ami
G Plarr
souvenir affectu[illegible]
A. [illegible]

MÉMOIRE

SUR

LES AMMONIAQUES COMPOSÉES

EXTRAIT DU TOME XI

DES MÉMOIRES PRÉSENTÉS PAR DIVERS SAVANTS

A L'ACADÉMIE DES SCIENCES

MÉMOIRE

SUR

LES AMMONIAQUES COMPOSÉES

PAR M. ADOLPHE WÜRTZ



PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

M DCCC LI

MÉMOIRE

SUR

LES AMMONIAQUES COMPOSÉES.

Les transformations qu'éprouvent les substances organiques lorsqu'on les soumet à l'action des différents réactifs ont été, depuis une vingtaine d'années, l'objet des travaux les plus nombreux et les plus importants. On peut dire que c'est à l'étude attentive de ces transformations que la chimie organique doit les progrès rapides qu'elle a accomplis depuis quelque temps. Parmi les réactions qui ont jeté le plus de lumière sur la constitution des combinaisons organiques, il faut citer particulièrement ces réactions si nombreuses et si bien étudiées qui sont connues sous le nom de phénomènes de substitution. En examinant avec attention les propriétés des combinaisons dans lesquelles un élément est venu se substituer à un autre élément, le chlore à l'hydrogène, par exemple, les chimistes ont été amenés à considérer les molécules organiques comme des groupes complexes dans lesquels les éléments sont étroitement unis et forment, pour ainsi dire, un seul faisceau. En effet, n'est-il pas démontré aujourd'hui que l'on ne retrouve pas dans les combinaisons organiques, pas même dans celles dans lesquelles on a introduit des éléments doués d'affinités puissantes, comme le chlore ou le brome, cette constitution binaire, cet antagonisme entre les éléments que l'on trouve dans les combinaisons salines de la chimie minérale? Ce qui ca-

ractérise les composés binaires et particulièrement les sels, c'est une certaine mobilité, une facilité de transposition des deux éléments ou des deux groupes qui se sont unis. On ne retrouve plus ces traits caractéristiques dans les molécules organiques, bien entendu en faisant abstraction des sels. Que l'on compare les propriétés de l'acide chloracétique à celles du chlorure de sodium, et l'on demeurera convaincu que ces deux substances contiennent le même élément, le chlore, dans deux modes de combinaison différents, et que la molécule organique d'acide chloracétique diffère bien, dans sa constitution, de la molécule binaire du chlorure de sodium à laquelle on a voulu la comparer.

Toutefois, si les molécules organiques doivent être considérées comme des groupes uniques, il est impossible d'admettre, d'un autre côté, que les éléments qui les composent y sont jetés pêle-mêle, sans ordre, sans arrangement et sans prédisposition. Tout ce que nous savons sur la manière dont les combinaisons organiques se dédoublent ou se transforment nous autorise à penser que dans un groupe composé, formé par des éléments nombreux, ces éléments n'ont pas tous, les uns à l'égard des autres, les mêmes rapports et les mêmes affinités, qu'en un mot ils sont arrangés, disposés d'une certaine manière, et que cet arrangement ne saurait être changé sans que la combinaison elle-même ne soit modifiée dans sa nature et dans ses propriétés.

Quand on étudie la constitution d'un composé organique, on arrive quelquefois à démêler au milieu d'un groupe complexe, formé d'éléments nombreux, un ou plusieurs groupes moléculaires plus simples, plus stables, dont on peut signaler l'origine, et souvent même provoquer et poursuivre le passage dans d'autres combinaisons. Parmi ces groupes moléculaires simples il faut citer ces hydrogènes carbonés dont une théorie célèbre admet l'existence dans les alcools et les éthers. Ces groupes alcooliques existent dans un très-grand nombre de composés, et se font remarquer par une certaine stabilité et par la facilité avec laquelle ils passent d'une combinaison dans une autre. Parmi leurs proprié-

tés les plus curieuses, il faut ranger celle de se substituer intégralement à des corps simples, à de l'hydrogène particulièrement, et de tenir, dans les nouveaux composés qui se forment ainsi, la place qu'occupaient d'abord les molécules simples.

Cette substitution de molécules simples par des groupes moléculaires est un fait digne d'attention et qui me paraît appelé à jeter une vive lumière sur la constitution d'un grand nombre de composés organiques. Quoi qu'on ait pu dire, découvrir cette constitution sera toujours un problème des plus importants à résoudre; ce sera toujours le premier pas dans cette voie féconde dans laquelle la science tend à entrer de plus en plus, et qui a pour but la formation artificielle des composés organiques.

En créant, à l'aide des composés minéraux les plus simples, les matières organiques que nous rencontrons dans les tissus des plantes, la nature emploie des procédés que les chimistes ne sont parvenus ni à imiter ni même à comprendre. Elle arrive à compliquer les molécules organiques avec une facilité dont témoigne la variété même des substances qu'elle sait créer. Comment ne se ferait-il pas que, dans certains cas, elle emploie pour procédé de complication précisément cette substitution de molécules simples par des groupes moléculaires composés?

Les considérations qui précèdent font voir toute l'importance que peut acquérir par la suite ce cas particulier de la théorie des substitutions. Si à l'aide des réactions dont il s'agit on parvenait un jour à compliquer les molécules organiques avec autant de facilité qu'on les décompose aujourd'hui, certes cette création artificielle de substances organiques placerait la science, au point de vue théorique, à un niveau bien élevé, et conduirait, à coup sûr, aux applications les plus heureuses.

Les résultats que je vais avoir l'honneur d'exposer à l'Académie se résument en quelque sorte dans la proposition suivante : Les groupes moléculaires composés C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$, que l'on a désignés sous le nom de radicaux alcooliques, peuvent remplacer dans un composé une molécule d'hydrogène sans que les proprié-

tés fondamentales du composé soient modifiées par l'effet de cette substitution. Si l'on prend un des composés hydrogénés les plus simples, l'ammoniaque, on peut remplacer dans cet alcali volatil une molécule d'hydrogène par une molécule de méthyle C^2H^3 d'éthyle C^4H^5, d'amyle $C^{10}H^{11}$, et l'on obtient une série de composés qui ont une analogie frappante de propriétés avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes : je les désigne sous le nom de *méthylamine*, d'*éthylamine* et d'*amylamine*. Je les avais d'abord appelées *méthylamide* et *éthylamide*, pour mieux exprimer leur constitution, mais je crois devoir préférer les noms précédents, qui ont la même terminaison que ceux des autres alcalis organiques.

Ces bases, que je désignerai sous la dénomination générale d'*ammoniaques composées*, se forment dans des circonstances variées.

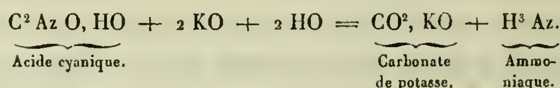
Je les ai obtenues d'abord par trois réactions différentes :

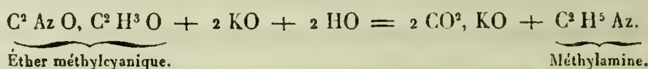
Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques;

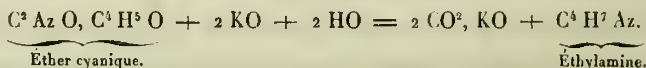
Par l'action de la potasse sur les éthers cyanuriques;

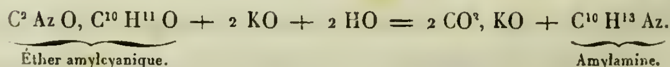
Par l'action de la potasse sur les urées.

Quelques formules feront comprendre ces réactions d'une manière précise :

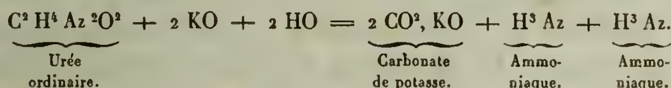




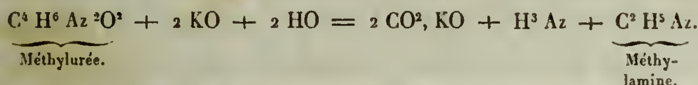




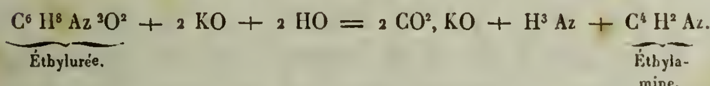
L'acide cyanurique et les éthers cyanuriques étant polymériques avec les composés cyaniques correspondants, il suffirait de multiplier les formules précédentes par 3 pour expliquer le second mode de formation des ammoniaques composées. Quant aux urées, voici comment elles donnent naissance à ces bases.



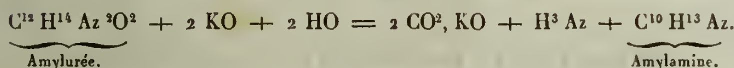
$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée ordinaire.}} + 2\,KO + 2\,HO = \underbrace{2\,CO^2,KO}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}}$$



$$\underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}} + 2\,KO + 2\,HO = 2\,CO^2,KO + H^3Az + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}}$$

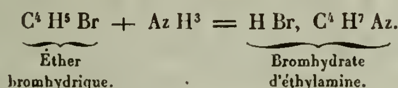


$$\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}} + 2\,KO + 2\,HO = 2\,CO^2,KO + H^3Az + \underbrace{C^4H^2Az}_{\text{Éthylamine.}}$$



$$\underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}} + 2\,KO + 2\,HO = 2\,CO^2,KO + H^3Az + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}$$

M. Hofmann vient de découvrir un mode de formation extrêmement intéressant de ces bases. Il les obtient en faisant réagir l'ammoniaque sur les éthers bromhydriques et iodhydriques. L'équation rend compte de cette réaction, qui, entre les mains de M. Hofmann, a été si féconde en résultats importants.



$$\underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Éther bromhydrique.}} + AzH^3 = \underbrace{HBr,\ C^4H^7Az}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

Les ammoniaques composées se forment encore dans d'autres circonstances, comme, par exemple, dans la distillation sèche des substances azotées. Il y a plusieurs années déjà, M. Anderson a isolé de l'huile animale une base très-volatile qu'il avait nommée *pétinine* et dont il avait représenté la composition par la formule $C^8H^{10}Az$. M. Gerhardt a fait voir que les analyses de M. Anderson s'accordent tout aussi bien avec la formule $C^8H^{11}Az$, d'après

laquelle la pétinine vient se ranger au nombre des ammoniaques. C'est la butylamine ou l'ammoniaque butyrique. Enfin on a signalé la formation des ammoniaques composées dans différentes réactions auxquelles on peut soumettre les alcalis organiques naturels. C'est ainsi que M. Rochleder a obtenu la méthylamine en traitant la caféine par le chlore, et que moi-même j'ai obtenu cette base en distillant la caféine avec la potasse caustique. Dans un travail tout récent, M. Wertheim a signalé la formation des ammoniaques composées dans la distillation de la morphine et de la narcotine avec la potasse. Il a même obtenu, en distillant cette dernière base avec la potasse, l'ammoniaque correspondant à l'acide métacétique ou propionique, et qu'il convient d'appeler propylamine. Nul doute que les chimistes ne découvrent d'autres modes de formation de ces alcaloïdes, que leur grande analogie avec l'ammoniaque a fait souvent confondre avec cette base [1].

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA MÉTHYLAMINE.

Le procédé à l'aide duquel j'ai obtenu cette base ne diffère pas de celui que les chimistes emploient pour préparer l'ammoniaque. Le chlorhydrate de méthylamine, parfaitement desséché, est mélangé avec deux fois son poids de chaux vive, et le mélange est introduit dans un long tube fermé par un bout, de manière qu'il en occupe la moitié. L'autre moitié étant remplie avec des fragments de potasse caustique, on adapte un tube de dégagement qui va se rendre sous une éprouvette remplie de mercure. On chauffe légèrement le tube en commençant par le bout fermé. Le gaz méthyliaque, déplacé par la chaux, se dégage en abondance et va se rendre dans l'éprouvette remplie de mercure. La disposition de l'appareil fort simple que je viens de décrire permet de régler très-facilement le dégagement du gaz, qui n'est jamais

[1] C'est ainsi que je m'exprimais dans la première note, dans laquelle j'ai d'abord fait connaître l'existence des ammoniaques composées. (*Comptes rendus*, t. XXVIII, p. 223; 11 février 1849.)

mêlé de beaucoup d'air, le tube se trouvant presque entièrement rempli par le mélange.

Ainsi préparée, la méthylamine est un gaz non permanent. A quelques degrés au-dessous de 0, elle se condense en un liquide fort mobile, qui ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Dans l'air très-humide le gaz méthyliaque forme un léger brouillard en condensant de la vapeur d'eau.

Son odeur est fortement ammoniacale. Quelquefois, lorsqu'il n'est pas tout à fait pur, on distingue à côté de cette odeur si forte celle qui se dégage de la marée un peu avancée et particulièrement du homard.

Sa densité de vapeur a été déterminée au laboratoire de M. Regnault par M. Izarn, à l'aide d'un procédé dont on trouvera la description plus loin. Prise à 43°, elle est égale à 1,08. La densité théorique est de 1,0731 pour 4 volumes.

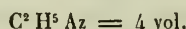
Le gaz méthyliaque est le plus soluble de tous les gaz que l'on connaît jusqu'à présent. A la température de 12°,5 $0^{gr},650$ d'eau pesés dans une petite ampoule et introduits dans le gaz en ont dissous 750 centimètres cubes. D'après cette expérience un volume d'eau dissoudrait 1153,9 ou, en nombres ronds, 1150 volumes de gaz méthyliaque, à la température de 12°,5. Dans une autre expérience qui avait été faite sur un gaz moins pur, j'avais trouvé qu'un volume d'eau ne prenait que 1040 volumes de gaz. Une température plus élevée diminue cette solubilité, comme on devait s'y attendre. A 25°, l'eau n'en prend plus que 959 fois son volume.

Le gaz méthyliaque est fortement alcalin. Comme l'ammoniaque, il bleuit instantanément le papier de tournesol rougi et répand des fumées blanches très-épaisses au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Il absorbe un volume égal au sien de gaz chlorhydrique et se condense avec lui sous la forme d'un sel blanc et solide qui s'attache, comme le sel ammoniac, aux parois de l'éprouvette, mais qui tombe en déliques-

cence, dès qu'il a le contact de l'air humide. Le gaz méthyliaque se condense, avec la moitié de son volume d'acide carbonique sec, en un corps blanc et solide, analogue au carbonate d'ammoniaque anhydre.

Il se distingue de l'ammoniaque par la propriété suivante : au contact d'une bougie allumée il prend feu, et brûle avec une flamme jaunâtre, livide comme celle de toutes les substances combustibles qui renferment de l'azote. En brûlant, il donne naissance à de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote. Lorsque la combustion est incomplète, ces gaz sont mélangés avec une petite quantité de cyanogène ou d'acide prussique.

La composition du gaz méthyliaque se représente par la formule :


$$C^2 H^5 Az = 4 \text{ vol.}$$

Je me suis servi, pour en faire l'analyse, de trois méthodes différentes, qui m'ont fourni des résultats concordants : la première consiste à brûler le gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène. Pour que la combustion soit complète il est bon de mélanger le gaz à analyser avec trois fois son volume d'oxygène sec et d'ajouter au mélange, d'après le conseil de M. Regnault, une certaine quantité de gaz de la pile parfaitement desséché. En employant le procédé précédent j'ai obtenu, en me servant d'un eudiomètre ordinaire, des résultats qui conduisent à la formule précédente, mais qui sont loin de présenter le degré de précision que l'on obtient si facilement avec l'instrument de M. Regnault.

On voit en effet que 4 volumes de gaz méthyliaque absorbent, pour brûler complétement, 9 volumes d'oxygène et produisent 4 volumes d'acide carbonique, comme le font voir, d'une manière approchée, les chiffres suivants :

	I.	II.
Gaz méthyliaque	23,3	26,5
Oxygène	67,7	71,0
Résidu de la combustion	49,0	51,8
Acide carbonique	23,2	26,0
Azote	12,5	14,5
Oxygène absorbé	54,4	59,7

Une méthode d'analyse élégante et rapide consiste à chauffer le gaz avec du potassium dans une cloche courbe. Il se forme du cyanure de potassium, et il se dégage de l'hydrogène pur.

Cette réaction est représentée par la formule suivante :



$$C^2H^5Az + K = C^2AzK + H^5.$$

Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus à l'aide de ce procédé.

	I.	II.
Gaz employé	37,5	31,5
Hydrogène	99,5	81,5
	34 p. de cet hydrogène brûlés avec de l'oxygène en ont absorbé 17 p.	44,8 de cet hydrogène brûlés avec de l'oxygène en ont absorbé 21,7 p.

Pour corroborer les résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes, j'ai fait dissoudre une certaine quantité de gaz méthyliaque dans l'eau, j'ai saturé la dissolution par l'acide chlorhydrique, et j'ai précipité le chlorhydrate par le chlorure de platine; j'ai obtenu ainsi un sel double de méthylamine et de platine, dont l'analyse a donné des résultats s'accordant parfaitement bien avec la formule[1]



$$C^2 H^5 Az.$$

Il me reste à indiquer quelques-unes des propriétés de la solution de méthylamine.

Cette solution possède l'odeur forte du gaz lui-même. Sa saveur est caustique et brûlante au plus haut degré. Lorsqu'on la fait bouillir, elle perd le gaz qu'elle tient en dissolution.

Elle réagit sur un grand nombre de dissolutions métalliques comme le fait l'ammoniaque elle-même. Elle en précipite les oxydes, et quelquefois un excès de réactif redissout le précipité.

Les sels de magnésie, de manganèse, de fer, de bismuth, de chrome, d'urane, d'étain, sont précipités par la méthylamine comme par l'ammoniaque.

[1] Voyez à la page 16.

Les sels de zinc sont d'abord précipités en blanc, et le précipité disparaît dans un grand excès de réactif.

Les sels de cuivre sont précipités en blanc bleuâtre, et un excès de réactif redissout facilement le précipité de manière à former une liqueur d'un bleu foncé analogue à l'eau céleste.

Les sels de cadmium sont précipités par la dissolution de méthylamine en blanc, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès de réactif. On sait que le précipité que forme l'ammoniaque dans les sels de cadmium se dissout très-facilement lorsqu'on ajoute cette base en excès.

Les sels de nickel et de cobalt se comportent comme les sels de cadmium. Les oxydes précipités sont *insolubles* dans un excès de méthylamine.

L'acétate de plomb est à peine troublé par ce réactif, tandis que le nitrate de plomb est précipité complétement. Les sels de protoxyde de mercure sont précipités en noir par la méthylamine comme par l'ammoniaque. Le sublimé corrosif donne un précipité blanc, floconneux, insoluble dans un excès de réactif.

Le nitrate d'argent est précipité complétement par la méthylamine; l'oxyde d'argent précipité, soit par cet alcaloïde, soit par la potasse, se dissout facilement dans un excès de méthylamine. Lorsqu'on abandonne cette solution à l'évaporation spontanée, il s'en précipite un corps noir renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'argent, et qui est probablement le composé correspondant à l'argent fulminant. Toutefois cette substance ne fait explosion ni par le choc ni par l'action de la chaleur.

Le chlorure d'argent lui-même se dissout dans la solution de méthylamine.

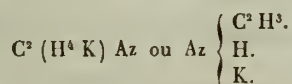
Le chlorure d'or est précipité en jaune brunâtre par cette base; un excès de réactif dissout très-facilement le précipité en formant une liqueur d'un rouge orangé.

Une solution concentrée de chlorure de platine donne avec la méthylamine un dépôt cristallisé en paillettes jaunes orangées et formé par du chlorhydrate double de méthylamine et de platine.

Pour peu que la dissolution du sel platinique soit un peu étendue, ce dépôt ne se forme pas.

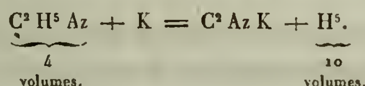
Avant de passer à la description des sels de méthylamine, je vais indiquer quelques réactions dans lesquelles cette base se décompose.

J'ai déjà parlé de l'action du potassium sur ce gaz, qui donne naissance finalement à de l'hydrogène et du cyanure de potassium. En suivant cette réaction avec attention, il est facile de s'apercevoir qu'elle se décompose en deux phases. Au commencement de la réaction, lorsque la chaleur est modérée, le volume du gaz n'augmente pas, et le résidu renferme probablement un composé analogue à l'amidure de potassium.



$$C^2 (H^4 K) Az \text{ ou } Az \begin{cases} C^2 H^3. \\ H. \\ K. \end{cases}$$

Lorsque la température s'élève, ce composé intermédiaire, que je n'ai pas étudié, et dont je puis seulement soupçonner l'existence, doit se décomposer en hydrogène et en cyanure de potassium : c'est alors que le volume du gaz augmente de manière à atteindre les proportions indiquées par la formule suivante :



$$\underbrace{C^2 H^5 Az}_{\substack{4 \\ \text{volumes.}}} + K = C^2 Az K + \underbrace{H^5.}_{\substack{10 \\ \text{volumes.}}}$$

ACTION DE LA CHALEUR SUR LA MÉTHYLAMINE.

Pour étudier la manière dont le gaz méthyliaque se comporte sous l'influence d'une haute température, j'ai dirigé ce gaz sec et pur à travers un tube de porcelaine long, étroit, rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge. Au sortir de ce tube, le gaz était dirigé à travers un appareil rempli d'eau destinée à le laver, et était recueilli ensuite dans des cloches remplies de mercure. On a eu soin de laisser perdre une quantité de gaz plus que suffisante pour déplacer tout l'air qui était contenu dans l'appareil au

commencement de l'expérience. L'eau de lavage était alcaline à la fin de l'expérience; elle renfermait du *cyanhydrate d'ammoniaque.* Malgré cette réaction alcaline, le gaz dégageait une odeur prussique très-manifeste, et renfermait, comme l'analyse l'a démontré, environ 20 o/o de vapeurs d'acide prussique.

Voici les résultats que m'a fournis l'analyse de ce mélange gazeux faite dans l'eudiomètre de M. Regnault.

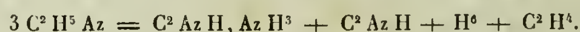
Volume sur lequel on a opéré 708,86 :

Vapeur prussique	97,65
Hydrogène	503,89
Hydrogène protocarboné	101,87
	703,41

ce qui donne en centièmes :

Vapeur prussique	13,77
Hydrogène	71,08
Hydrogène protocarboné	14,37
	99,22

La formule suivante rend compte de cette décomposition :



$$3\,C^2H^5Az = C^2AzH, AzH^3 + C^2AzH + H^6 + C^2H^4.$$

ACTION DU CHLORE ET DU BROME SUR LA MÉTHYLAMINE.

Le chlore décompose la solution de méthylamine en donnant naissance à du chlorhydrate de méthylamine et des gouttelettes d'un liquide huileux probablement l'analogue de l'éthylamine bichlorée [1].

Le brome réagit de la même manière : il se forme du bromhydrate de méthylamine[2], et un composé bromé, soluble en partie dans le liquide aqueux chargé du bromhydrate de méthylamine.

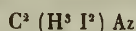
ACTION DE L'IODE SUR LA MÉTHYLAMINE.

L'iode réagit instantanément sur la solution de méthylamine en se transformant en une poudre d'un rouge grenat. La liqueur,

[1] Voyez à la page 33.

[2] Voyez son analyse à la page 17.

qui se colore à peine lorsqu'on évite d'employer un excès d'iode, renferme de l'*iodhydrate de méthylamine*. Le composé rouge et insoluble qui se forme dans cette réaction est la *méthylamine biiodée*. Sa composition se présente par la formule



$$C^2\ (H^3\ I^2)\ Az$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr}372$, de matière ont donné $0^{gr},622$ d'iodure d'argent.

II. $0^{gr}363$, de matière provenant d'une autre préparation ont donné $0^{gr},596$ d'iodure d'argent.

III. $0^{gr}725$, de matière ont donné $0^{gr},102$ d'eau, et $0^{gr},1095$ d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.			Théorie.		
	I.	II.	III.			
Carbone........	//	//	4,12	C^2 —	12 —	4,27
Hydrogène......	//	//	1,57	H^3 —	3 —	1,06
Iode...........	90,35	88,70	//	I^2 —	252 —	89,32
Azote..........	//	//	//	Az —	14 —	5,35
					281	100,00

La méthylamine biiodée se décompose par l'action de la chaleur sans donner lieu à une explosion comme on le remarque avec l'iodure d'azote.

Elle se dissout dans l'alcool et paraît être décomposée par ce liquide. Il reste après l'évaporation de la solution alcoolique un enduit brun qui ne possède aucun des caractères d'une substance bien définie. La potasse caustique décompose la méthylamine biiodée. Il se forme, outre l'iodure de potassium, une petite quantité d'une matière qui possède une odeur fort pénétrante, et il reste comme résidu insoluble quelques flocons d'une matière jaune que je n'ai pas examinée. J'ai seulement constaté que cette matière jaune n'est pas de l'iodoforme.

CHLORHYDRATE DE MÉTHYLAMINE.

J'ai préparé ce sel en saturant par l'acide chlorhydrique la méthylamine obtenue par l'action de la potasse sur l'éther méthylcyanurique. L'appareil dans lequel il convient de faire cette opération se compose d'un ballon surmonté d'un serpentin réfrigérant. Les vapeurs aqueuses se condensent dans ce serpentin et se séparent du gaz méthyliaque, qui va se condenser dans un récipient renfermant un peu d'eau pure. La décomposition complète de l'éther méthylcyanurique par une lessive de potasse est une opération très-longue. On peut en abréger la durée en fondant cet éther avec de l'hydrate de potasse solide, auquel on n'ajoute qu'une petite quantité d'eau.

La solution dense et extrêmement caustique de méthylamine que l'on obtient ainsi est saturée par l'acide chlorhydrique et évaporée à siccité. Le résidu se dissout facilement dans l'alcool absolu et bouillant et cristallise par le refroidissement en belles et larges feuilles, qui offrent des reflets irisés au moment de leur formation.

Le chlorhydrate de méthylamine est un sel déliquescent, il ne fond qu'au-dessus de 100° et se distingue déjà par cette propriété du chlorhydrate d'éthylamine fusible au bain-marie. Chauffé en vase ouvert à une température très-élevée, il se volatilise en vapeurs fort épaisses, qui se condensent en une poudre blanche à la surface des corps froids.

En traitant, soit une solution aqueuse, soit une solution alcoolique de ce sel par un amalgame de potassium, j'ai observé un dégagement d'hydrogène et la liqueur est devenue alcaline. Jusqu'à présent je n'ai pas réussi à préparer à l'aide de cette réaction l'amalgame de methylammonium correspondant au composé remarquable qui est connu sous le nom d'amalgame d'ammonium. Je n'ai pas eu plus de succès en soumettant à l'action de la pile une coupelle solide formée par du chlorhydrate de méthylamine

et renfermant dans sa cavité une certaine quantité de mercure.

Le chlorhydrate de méthylamine m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},403$ de matière m'ont donné $0^{gr},258$ d'acide carbonique, et $0^{gr},319$ d'eau.

$0^{gr},3105$ de matière précipitée par le nitrate d'argent ont donné $0^{gr},658$ de chlorure d'argent.

Les nombres donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.		
Carbone........	17,45	— C^2	— 12	— 17,77
Hydrogène......	8,78	— H^6	— 6	— 8,88
Chlore.........	52,45	— Cl	— 35,5	— 52,52
Azote..........	//	— Az	— 14	— 20,83
			67,5	100,00

et conduisent à la formule


$C^2 H^5 Az, HCl.$

CHLORHYDRATE DOUBLE DE MÉTHYLAMINE ET DE PLATINE.

Ce sel forme de belles écailles d'un jaune d'or solubles dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement. L'alcool ne les dissout pas. Quand on le chauffe, il noircit, émet des vapeurs très-abondantes, et laisse un résidu de platine mêlé à du charbon qui brûle à l'air.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},3585$ de matière ont fourni par la calcination $0^{gr},1485$ de platine.

II. $0^{gr},411$ de matière ont fourni $0^{gr},739$ de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},693$ de matière ont fourni $0^{gr},1345$ d'acide carbonique et $0^{gr},180$ d'eau.

IV. $0^{gr},3375$ de chlorhydrate double de méthylamine et de platine préparé à l'aide du gaz méthyliaque pur ont donné $0^{gr},1385$ de platine. (Dans cette expérience on a perdu un peu de matière par déflagration.)

V. $0^{gr},406$ du même échantillon ont fourni $0^{gr},734$ de chlorure d'argent.

VI. $0^{gr},946$ de matière provenant de la même préparation ont fourni $0^{gr},174$ d'acide carbonique et $0^{gr},215$ d'eau.

VII. $0^{gr},4575$ de chlorhydrate double de méthylamine et de platine ont donné $0^{gr},191$ de platine.

VIII. $0^{gr},6755$ de la même préparation ont donné $0^{gr},130$ d'acide carbonique et $0^{gr},162$ d'eau.

Les deux dernières analyses ont été faites avec une préparation obtenue dans la réaction de la potasse sur la caféine. La méthylamine qui s'est dégagée a été saturée par l'acide chlorhydrique; le sel obtenu a été précipité par le chlorure de platine.

Les nombres précédents donnent en centièmes :

	Expériences.			Échantillon préparé à l'aide du gaz méthyliaque pur.			Échantillon obtenu par l'action de la potasse sur la caféine.		Théorie.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.			
Carbone...	//	//	5,3	//	//	5,0	//	5,3	C^2	— 12 —	5,0
Hydrogène.	//	//	2,8	//	//	2,5	//	2,6	H^6	— 6 —	2,5
Chlore....	//	44,4	//	//	44,5	//	//	//	Cl^3	— 106,5 —	44,9
Platine....	41,4	//	//	41,0	//	//	41,7	//	Pt	— 98,6 —	41,5
Azote.....	//	//	//	//	//	//	//	//	Az	— 14 —	6,1
										237,1 —	100,0

CHLORHYDRATE DOUBLE DE MÉTHYLAMINE ET D'OR.

Lorsqu'on mélange une dissolution de chlorhydrate de méthylamine avec une solution de chlorure d'or, il ne se forme pas de précipité. Mais par l'évaporation et le refroidissement de la liqueur concentrée et chaude, on obtient de magnifiques aiguilles jaunes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'analyse de ce sel double a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},405$ de matière précipités par le nitrate d'argent ont donné $0^{gr},619$ de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},6375$ de matière ont donné $0^{gr},071$ d'acide carbonique, et $0^{gr},092$ d'eau.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.		
	I.	II.			
Carbone..........	//	3,03	C^2	— 12 —	3,21
Hydrogène........	//	1,60	H^6	— 6 —	1,60
Chlore...........	37,82	//	Cl^4	— 142 —	38,07
Or..............	//	//	Au	— 199 —	53,35
Azote............	//	//	Az	— 14 —	3,77
				373	100,00

et conduisent à la formule :



$C^2 H^5 Az, HCl, Au Cl^3$.

CHLORHYDRATE DOUBLE DE MÉTHYLAMINE ET DE MERCURE.

On obtient ce sel double en évaporant un mélange à équivalents égaux de chlorhydrate de méthylamine et de bichlorure de mercure. La dissolution très-concentrée fournit des cristaux volumineux de chlorhydrate double de méthylamine et de mercure.



$C^2 H^5 Az, HCl, Hg Cl$.

BROMHYDRATE DE MÉTHYLAMINE.

Je l'ai obtenu en étudiant l'action du brome sur la méthylamine. C'est un sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallisant en lames larges et brillantes de sa dissolution alcoolique. Les cristaux présentent un aspect gras et sont très-déliquescents.

Ce sel m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,413 de matière ont donné 0gr,210 d'eau, et 0gr,165 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expérience.	Théorie.				
Carbone........	10,89	C^2	—	12	—	10,87
Hydrogène.. ...	5,65	H^6	—	6	—	5,43
Azote..........	//	Az	—	14	—	12,68
Brome.........	//	Br	—	78,4	—	71,02
				110,4		100,00

et s'accordent parfaitement avec la formule

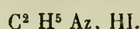


$C^2 H^5 Az, HBr$.

IODHYDRATE DE MÉTHYLAMINE.

Ce sont des lames incolores qui brunissent à l'air; elles sont

fort déliquescentes et fort solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur composition se représente par la formule



$$C^2 H^5 Az, HI.$$

J'ai obtenu ce sel comme produit secondaire, en faisant réagir l'iode sur la méthylamine.

AZOTATE DE MÉTHYLAMINE.

On prépare ce sel directement en saturant la méthylamine aqueuse par l'acide azotique. Par l'évaporation de la dissolution on obtient de beaux prismes droits rhomboïdaux, fort allongés et ressemblant beaucoup aux cristaux que forme l'azotate d'ammoniaque. Ils sont très-déliquescents et fort solubles dans l'eau et dans l'alcool. Par la distillation ils se décomposent en fournissant des produits gazeux et des gouttelettes huileuses, insolubles dans l'eau.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants:

I. $0^{gr},4185$ de matière ont fourni $0^{gr},188$ d'acide carbonique et $0^{gr},243$ d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.		
Carbone......	12,22	C^2 —	12 —	12,77
Hydrogène.....	6,44	H^6 —	6 —	6,38
Azote..........	//	Az^2 —	28 —	29,79
Oxygène.......	//	O^6 —	48 —	51,06
			94	100,00

et conduisent à la formule :



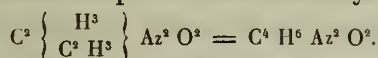
$$C^2 H^5 Az, Az HO^6.$$

SULFATE DE MÉTHYLAMINE.

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il ne cristallise pas.

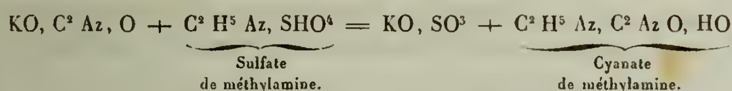
Lorsqu'on évapore une solution de ce sel avec du cyanate de potasse et qu'on reprend le résidu sec par l'alcool, celui-ci extrait

une urée artificielle, qui forme une combinaison cristallisable avec l'acide nitrique et qui est à l'urée ordinaire ce que la méthylamine est à l'ammoniaque. C'est la méthylurée.



$$C^2 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right\} Az^2 O^2 = C^4 H^6 Az^2 O^2.$$

Le mode de formation de cette substance, sur laquelle je reviendrai dans un prochain mémoire, s'explique facilement par l'équation suivante :



$$KO, C^2 Az, O + \underbrace{C^2 H^5 Az, SHO^4}_{\text{Sulfate de méthylamine.}} = KO, SO^3 + \underbrace{C^2 H^5 Az, C^2 Az O, HO}_{\text{Cyanate de méthylamine.}}$$

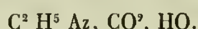
Le cyanate de méthylamine éprouve sous l'influence d'une chaleur modérée une transformation analogue à celle que subit le cyanate d'ammoniaque, lorsque ce sel se transforme en urée.

J'ajouterai que j'ai déjà obtenu la méthylurée par la réaction de l'ammoniaque sur l'éther méthylcyanique.

CARBONATE DE MÉTHYLAMINE.

Ce sel peut être obtenu par la distillation d'un mélange de chlorhydrate de méthylamine fondu avec du carbonate de chaux. On obtient comme produit de cette distillation un liquide très-épais au milieu duquel se trouve empâtée une matière concrète. La matière solide est du carbonate de méthylamine anhydre, le liquide épais est une dissolution extrêmement concentrée de carbonate de méthylamine. Dans la distillation du mélange du chlorhydrate de méthylamine avec du carbonate de chaux il se forme donc une certaine quantité de carbonate de méthylamine anhydre, tandis que l'eau qui se trouve mise en liberté liquéfie du carbonate de méthylamine hydraté. J'ai essayé de préparer ce dernier sel en chauffant à une douce chaleur le contenu du récipient. Le carbonate anhydre se dissout en partie, l'autre partie se volatilise; et si l'on refroidit fortement la partie liquéfiée, il s'en sépare des cristaux prismatiques assez durs de carbonate de mé-

thylamine hydraté. Je n'ai cependant pas obtenu ce sel à l'état de pureté. Comme le montrera l'analyse suivante, il était mélangé avec du carbonate anhydre. J'ai plusieurs fois analysé les cristaux dont je viens d'indiquer la préparation, mais j'ai toujours obtenu plus de carbone et moins d'hydrogène que n'exige la formule



$$C^2 H^5 Az, CO^2, HO.$$

Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus.

I. $0^{gr},247$ de matière ont donné $0^{gr},280$ d'acide carbonique et $1^{gr},210$ d'eau.
II. $0^{gr},497$ de matière ont donné $0^{gr},549$ d'acide carbonique et $0^{gr},408$ d'eau.

Ces chiffres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.					
	I.	II.	$C^2 H^5 Az, CO^2$.			$C^2 H^5 Az HO, CO^2$.		
Carbone........	30,8	32,1	C^3	18	33,96	C^3	18	29,03
Hydrogène......	9,4	9,6	H^5	5	9,43	H^6	6	9,67
Oxygène........	//	//	O^2	16	30,18	O^3	24	38,71
Azote..........	//	//	Az	14	26,43	Az	11	23,59
				53	100,00		62	100,00

Ces résultats prouvent que j'ai soumis à l'analyse un mélange et non une combinaison définie. Si j'avais pu faire la préparation précédente sur une grande échelle, nul doute que je ne fusse arrivé à obtenir un composé bien défini.

Quoi qu'il en soit, le carbonate de méthylamine est un sel très-déliquescent, fortement alcalin et volatil, même à la température ordinaire. Quand on le chauffe, il émet une vapeur incolore fortement ammoniacale et inflammable.

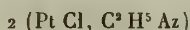
ACTION DE LA MÉTHYLAMINE SUR LE PROTOCHLORURE DE PLATINE.

Lorsqu'on traite le protochlorure de platine délayé dans un peu d'eau par une solution concentrée de méthylamine, on observe un dégagement de chaleur, et le protochlorure, brun-olive, se transforme en une poudre d'un vert de chrome. Ce com-

posé, insoluble dans l'eau, correspond au sel vert de Magnus, comme le fait voir la détermination suivante :

0gr,3695 de matière ont donné par la calcination 0gr,221 de platine, soit 59,75 pour 0/0 de platine.

La formule



$$2\,(Pt\,Cl,\ C^2 H^5 Az)$$

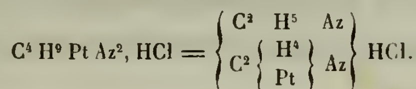
exige 59,72 de platine, ce qui s'accorde tout à fait avec le résultat de l'expérience.

Lorsqu'on chauffe ce composé vert avec de l'acide azotique, il se degage des vapeurs rutilantes et il se précipite une poudre grise, probablement du platine. La liqueur filtrée, qui est jaune, laisse déposer par le refroidissement ces cristaux, qui constituent sans doute le composé analogue au sel de Gros. Je ne l'ai pas obtenu en assez grande quantité pour pouvoir le soumettre à l'analyse.

Rien n'est plus facile que d'obtenir avec la méthylamine des composés analogues aux sels de Reiset.

Pour cela il suffit d'introduire dans un matras d'essayeur le sel $2\,(Pt\,Cl,\ C^2 H^5 Az)$ correspondant au sel vert de Magnus, de le traiter par un excès de méthylamine, de fermer le matras à la lampe et de le chauffer pendant quelque temps au bain-marie. Le précipité se dissout peu à peu, et il ne reste à la fin de l'expérience qu'une petite quantité d'une poudre noire insoluble. Après avoir brisé la pointe du matras, on fait bouillir la liqueur pour recueillir l'excès de méthylamine, et on la filtre. La solution presque incolore qu'on obtient ainsi est évaporée en consistance sirupeuse, et finit par se prendre en une masse cristalline. Ces cristaux ont été séparés, par expression entre du papier, de l'eau mère colorée qui les imprégnait, et ont été purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau, et finalement dans l'alcool, dans lequel ils se dissolvent moins facilement que dans l'eau.

La composition de ce sel s'exprime par la formule



$$C^4 H^9 Pt\,Az^2,\ HCl = \left\{ \begin{matrix} C^2 \quad H^5 \quad Az \\ C^2 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Pt \end{matrix} \right\} Az \end{matrix} \right\} HCl.$$

comme le font voir les analyses suivantes :

I. $0^{gr},312$ de matière ont donné $0^{gr},156$ de platine.

II. $0^{gr},566$ de matière ont donné $0^{gr},2545$ d'acide carbonique et $0^{gr},255$ d'eau.

III. $0^{gr},6945$ de matière provenant d'une autre préparation ont donné $0^{gr},315$ d'acide carbonique et $0^{gr},327$ d'eau.

Ces résultats donnent en centièmes :

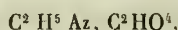
	Expériences.			Théorie. $C^4H^9PtAz^2, HCl$.		
	I.	II.	III.			
Carbone........	//	12,28	12,36	C^4 —	24 —	12,28
Hydrogène......	//	5,00	5,22	H^{10} —	9 —	5,09
Platine.........	50,00	//	//	Pt —	98,6 —	50,28
Chlore.........	//	//	//	Cl —	35,5 —	18,10
Azote..........	//	//	//	Az^2 —	23 —	14,25
					196,1	100,00

Ce sel, chauffé à 160°, a laissé dégager du gaz méthyliaque. Le résidu s'est redissous entièrement dans l'eau chaude, sauf un léger résidu de platine provenant sans doute d'une décomposition partielle. La solution aqueuse a laissé déposer, par le refroidissement, de petits cristaux brillants moins solubles dans l'eau que ceux du sel précédent. La base platinée qu'ils renferment diffère de la base qui entre dans la composition dont je viens de communiquer l'analyse. Quant à présent, mes expériences ne sont ni assez nombreuses ni assez concluantes pour me permettre d'indiquer avec exactitude la composition de cette seconde base platinée.

OXALATE DE MÉTHYLAMINE.

Lorsqu'on sature l'acide oxalique par la méthylamine on obtient une dissolution qui peut être évaporée en consistance sirupeuse et qui ne cristallise que très-difficilement.

Ce sel renferme



comme le prouve la détermination suivante,

$0^{gr},384$ de matière précipitée par le chlorure de calcium ont donné $0^{gr},3846$ de sulfate de chaux.

correspondant à

$$0^{gr},2289 \text{ de } C^2HO^4.$$

D'après cette détermination, 100 d'oxalate de méthylamine renfermeraient 59, 6 p. 0/0 d'acide oxalique. La formule précédente exige 59, 2 p. 0/0.

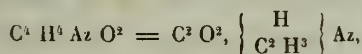
Par la distillation, l'oxalate de méthylamine se transforme en eau et en *méthyloxamide*. Cette transformation est même beaucoup plus nette et plus complète que celle que subit le sel ammoniacal correspondant. La raison en est que la méthyloxamide se volatilise beaucoup plus facilement que l'oxamide, et vient se condenser dans le col de la cornue sous forme d'aiguilles longues et fines qui s'entre-croisent dans tous les sens.

MÉTHYLOXAMIDE.

On prépare cette substance très-facilement en faisant réagir une dissolution de méthylamine sur l'éther oxalique. La réaction s'accomplit immédiatement avec dégagement de chaleur, et donne lieu à la formation d'un magma blanc, formé d'aiguilles fines qui se dissolvent facilement dans l'eau chaude.

Par le refroidissement de cette dissolution, la méthyloxamide cristallise, sous forme de longues aiguilles entrelacées les unes dans les autres. Elle est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Les alcalis dédoublent cette substance avec facilité, en dégageant de l'ammoniaque et en s'emparant de l'acide oxalique régénéré. L'acide phosphorique anhydre la charbonne.

La composition de la méthyloxamide se représente par la formule suivante,



$$C^4H^4AzO^2 = C^2O^2, \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} Az,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

$0^{gr},322$ de matière cristallisée dans l'alcool ont donné $0^{gr},4875$ d'acide carbonique, et $0^{gr},203$ d'eau.

	Expérience.	Théorie.		
Carbone.......	41,25	C^4 —	42 —	41,37
Hydrogène.....	6,99	H^4 —	4 —	6,89
Azote.........	//	Az —	14 —	24,13
Oxygène.......	//	O^2 —	16 —	27,61
			58	100,00

OXALATE ACIDE DE MÉTHYLAMINE.

Il est facile de préparer ce sel en ajoutant à l'oxalate neutre de méthylamine une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il contient déjà. Le sel acide cristallise plus facilement que le sel neutre; il se dépose de sa dissolution alcoolique sous forme de petites lamelles.

ACIDE MÉTHYLOXAMIQUE.

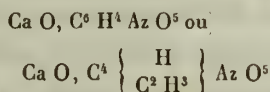
Lorsqu'on chauffe l'oxalate acide de méthylamine à une température de 160° environ, il se décompose. Deux équivalents d'eau sont éliminés, et il se forme de l'acide méthyloxamique, correspondant à l'acide oxamique, dont le mode de formation est complétement analogue. Cet acide méthyloxamique reste en partie dans le résidu, tandis qu'une autre portion se volatilise et recouvre quelquefois le col de la cornue sous la forme d'un sublimé cristallin. On peut s'en assurer en interrompant l'opération à ce moment-là et en traitant le sublimé cristallin et fortement acide par un sel de chaux. Ce sel ne sera pas précipité.

L'acide méthyloxamique ne se forme cependant qu'en petite quantité dans cette opération; car, en même temps qu'une partie du bioxalate de méthylamine se transforme en acide méthyloxamique, une autre partie de ce sel, et la plus considérable, perd continuellement de l'acide oxalique, et tend à se transformer en oxalate neutre. L'acide oxalique, qui devient libre, se transforme pendant tout le cours de l'opération en oxyde de carbone, acide carbonique et eau. Quant à l'oxalate neutre qui se forme, il se dédouble en eau et en méthyloxamide qui ne tarde pas à cris-

talliser dans le col de la cornue. L'apparition de ce produit est donc un indice de la transformation d'une partie de l'oxalate acide en oxalate neutre. On peut alors interrompre l'opération et ajouter au résidu un peu d'acide oxalique libre pour remplacer celui qui s'est décomposé en produits gazeux.

Quand on juge que l'opération est terminée, il faut chercher l'acide méthyloxamique dans le produit distillé et dans le résidu. On le dissout dans l'eau chaude, on sature par la craie et on filtre. Par le refroidissement de la liqueur concentrée, on obtient un mélange de cristaux de méthyloxamate de chaux et de méthyloxamide, qu'il est facile de distinguer et de séparer; car il suffit de les chauffer pour que la méthyloxamide se volatilise et que le sel de chaux, fixe et stable, reste sans se décomposer. On le purifie en le redissolvant dans l'eau chaude, d'où il se dépose par le refroidissement sous la forme de petits cristaux parfaitement nets.

La composition du méthyloxamate de chaux se représente par la formule :



$$Ca\,O,\ C^6\,H^4\,Az\,O^5 \text{ ou}$$

$$Ca\,O,\ C^4 \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2\,H^3 \end{matrix} \right\} Az\,O^5$$

l'oxamate de chaux étant



$$Ca\,O,\ C^4 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} Az\,O^5$$

I. $0^{gr},411$ de matière chauffée d'abord à 120°, puis à 160°, ont perdu $0^{gr},071$ d'eau, soit 17, 2 0/0; et $0^{gr},340$ du sel sec ont donné $0^{gr},190$ de sulfate de chaux.

II. $0^{gr},214$ du sel sec brûlés avec du chromate de plomb ont donné $0^{gr},230$ d'acide carbonique; l'eau a été perdue.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.		
Carbone	29,26	C^6 —	36 —	29,50
Hydrogène	//	H^4 —	4 —	3,27
Azote	//	Az —	14 —	11,47
Oxygène	//	O^5 —	40 —	32,81
Chaux	23,00	Ca O —	28 —	22,95
			122	100,00

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'ÉTHYLAMINE.

J'ai obtenu cette base en décomposant le chlorhydrate d'éthylamine par la chaux; l'appareil est disposé exactement comme je l'ai indiqué en décrivant la préparation de la méthylamine; seulement, comme l'éthylamine se condense facilement et est liquide à la température ordinaire, on fait arriver le tube de dégagement dans un matras d'essayeur entouré de glace ou, mieux encore, d'un mélange réfrigérant.

L'éthylamine, mise en liberté par une chaleur modérée, distille et va se condenser dans le récipient.

A l'état de pureté, c'est un liquide léger, mobile et parfaitement limpide. Il bout à 18°,7; versé sur la main, il se volatilise instantanément en produisant la sensation d'un froid très-vif; il ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. A la température de 8° j'ai trouvé sa densité = 0,6964. La densité de vapeur de l'éthylamine, qu'il était trop difficile de déterminer rigoureusement à l'aide des procédés ordinairement en usage dans les laboratoires de chimie, a été prise par M. Izarn à l'aide d'une méthode nouvelle. Je ne puis mieux faire que de communiquer ici la note que cet habile physicien a bien voulu me remettre à cet égard.

« La densité de vapeur de l'éthylamine et de la méthylamine a été prise dans le laboratoire de M. Regnault avec un appareil qui n'a pas encore été décrit, mais dont l'eudiomètre de M. Regnault (*Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. XXVI, pl. IV, fig. 3,) peut donner une idée suffisante; le laboratoire et la cuve mobile sont supprimés; le mesureur est remplacé par un tube d'une capacité beaucoup plus grande, 400 ou 500 centimètres cubes, et le manchon qui les enveloppe est une grande caisse en tôle zinguée, qui permet d'obtenir des températures élevées et constantes; elle porte d'ailleurs une face plane, fermée par une glace, à travers laquelle on peut voir les tubes à l'intérieur; le mesureur est ter-

miné, comme dans l'eudiomètre, par un tube capillaire muni d'un robinet d'acier.

« Quand ce tube a été parfaitement desséché et rempli de mercure, on engage dans le robinet la pointe de l'ampoule, où la substance a été liquéfiée par le froid, et on l'y fixe par un caoutchouc; la pointe est cassée par un mouvement de porte à faux, et en faisant couler le mercure de manière à mettre le liquide sous une pression aussi faible que l'on veut, on le fait distiller et passer dans le mesureur à l'état de vapeur; là, on l'isole complétement en introduisant un peu de mercure dans le tube capillaire par un artifice facile à imaginer. Le poids de l'ampoule pleine et vide donne la quantité de substance sur laquelle on opère; d'ailleurs ce poids peut être obtenu par un autre moyen indiqué plus loin.

« Le mesureur porte des traits de repère qui permettent de le jauger dans toutes ses parties; on peut ainsi étudier la vapeur en faisant varier toutes les circonstances de volume, température et pression, déterminer ses lois de dilatation et de compressibilité.

« Lorsque le corps peut s'absorber complétement par un réactif convenable, on adapte au robinet d'acier un tube contenant ce réactif et l'on dose la substance par absorption. C'est ainsi que la méthylamine et l'éthylamine ont été absorbés par l'acide sulfurique. Ce procédé permet de prendre la densité de gaz absorbables, que l'on ne peut obtenir qu'en petite quantité, car il est facile de les faire passer à l'état gazeux dans le mesureur.

« On peut aussi, à chaque température, augmenter assez la pression pour liquéfier la vapeur et déterminer ainsi sa force élastique à saturation.

« Voici les résultats obtenus avec la méthylamine et l'éthylamine :

1er TABLEAU.

MÉTHYLAMINE, POIDS DE LA SUBSTANCE, 0gr,402.
DENSITÉ THÉORIQUE, 1,0731 POUR 4 VOLUMES.

VOLUME.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	DENSITÉ.
290cc,2	7°,40	763,56	1,0951
230,4	7,40	952,73	1,1055
350,0	26,91	683,76	1,0840
290,2	26,86	822,09	1,0873
230,4	26,78	1029,20	1,0935
350,0	36,32	706,19	1,0823
290,2	36,30	849,48	1,0849
350,0	43,41	723,77	1,0800
290,2	43,41	870,32	1,0832
ÉTHYLAMINE, POIDS DE LA SUBSTANCE, 0gr,627. DENSITÉ THÉORIQUE, 1,5568 POUR 4 VOLUMES.			
350,0	27,36	729,91	1,5867
290,2	27,36	875,91	1,5940
350,0	35,93	753,30	1,5803
290,2	35,95	904,19	1,5880
230,4	35,84	1128,00	1,6027
350,0	43,36	773,04	1,5767
290,2	43,39	928,14	1,5840
230,4	43,97	1161,10	1,5977
350,0	48,75	787,13	1,5747
290,2	48,98	946,02	1,5813
2,304	49,08	1182,20	1,5943
350,0	55,23	803,86	1,5728
290,2	55,28	966,33	1,5782
230,4	55,13	1206,25	1,5917

2e TABLEAU.

MÉTHYLAMINE, POIDS DE LA SUBSTANCE 0gr,402.

VOLUME.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	DENSITÉ.
350cc0	26,91	683,76	1,0840
"	36;32	706,19	1,0823
"	43,41	723,77	1,0800
290,2	7,40	763,56	1,0951
"	26,86	822,09	1,0873
"	36,30	849,48	1,0849
"	43,41	870,32	1,0832
230,4	7,49	952,73	1,1055
"	26,70	1029,20	1,0935
ÉTHYLAMINE, POIDS DE LA SUBSTANCE 0gr,627.			
350,0	27,36	729,91	1,5867
"	35,93	753,30	1,5803
"	43,36	773,04	1,5767
"	48,75	787,13	1,5747
"	55,23	803,86	1,5728
290,2	27,36	875,91	1,5940
"	35,95	904,19	1,5880
"	43,39	928,14	1,5840
"	48,98	946,02	1,5813
"	55,28	966,33	1,5782
230,4	35,84	1128,00	1,6027
"	43,97	1161,10	1,5977
"	49,08	1182,20	1,5943
"	55,13	1206,25	1,5917

« Ces deux tableaux renferment les mêmes nombres, mais disposés d'une manière différente. Dans le premier, les expériences sont inscrites dans l'ordre où elles ont été faites. La température restant constante, on observait la vapeur sous des volumes de plus en plus petits, et sous des pressions croissantes. On voit que la densité suit une marche régulière et augmente avec la pression.

« Dans le deuxième tableau on a réuni les déterminations faites au même volume et sous des pressions peu différentes, mais à des températures variées. On y retrouve ce fait bien connu de la diminution de la densité, à mesure qu'on l'observe à une température plus élevée.

« Tous ces nombres sont plus grands que la densité théorique; mais ils convergent évidemment vers elle, quand on opère dans des conditions de plus en plus favorables. Pour la méthylamine, on en a approché très-près, et il n'est pas douteux qu'on l'eût atteinte, si on avait pu élever davantage la température, ou diminuer la pression, car on voit que, même à des températures assez basses, une raréfaction convenable paraît amener les vapeurs, comme les gaz permanents, vers un point où la loi de Mariotte serait vérifiée.

« Il est même remarquable que l'éthylamine, qui bout entre 18° et 19° sous la pression de 760^{mm} présente à 27° une densité si faible. Quelques essais sur la force élastique de la vapeur de ce corps placeraient son point d'ébullition à 23° sous la pression de 876^{mm}; c'est donc à 4° seulement au-dessous de ce point qu'on a trouvé la densité 1,5940, qui ne diffère que de 0,037 de la densité théorique. »

L'éthylamine possède une odeur ammoniacale extrêmement pénétrante; sa causticité est comparable à celle de la potasse. Une gouttelette d'une dissolution concentrée d'éthylamine déposée sur la langue et laissée un instant seulement détermine une douleur cuisante et une vive inflammation.

Elle bleuit avec intensité le papier de tournesol rouge et neutralise les acides aussi complétement que l'ammoniaque. Au con-

tact du gaz chlorhydrique, elle répand des vapeurs blanches fort épaisses. Chaque goutte d'acide qu'on y verse fait entendre un sifflement au moment où elle se mêle avec l'alcaloïde liquide. La baryte caustique et le potassium peuvent y séjourner à la température ordinaire, sans éprouver d'altération.

A l'approche d'un corps en combustion, l'éthylamine prend feu et brûle avec une flamme jaunâtre.

Elle se mêle à l'eau en toutes proportions en s'échauffant beaucoup et en donnant naissance à une dissolution qui se distingue par une certaine viscosité de la dissolution d'ammoniaque ordinaire. Une ébullition prolongée chasse de cette dissolution toute l'éthylamine qu'elle renferme.

La solution d'éthylamine précipite les sels métalliques comme le fait la solution de méthylamine. Il n'y a presque aucune différence à signaler à cet égard entre les deux alcaloïdes. J'ai remarqué cependant que l'hydrate d'oxyde de cuivre se dissout moins facilement dans l'éthylamine que dans la méthylamine.

Le chlorure de platine n'est pas précipité immédiatement par l'éthylamine moyennement concentrée.

Un fait digne de remarque, c'est la solubilité de l'alumine dans l'éthylamine. Lorsqu'on précipite une solution d'alun par une solution d'éthylamine, on obtient un précipité floconneux qui disparaît dans un excès de réactif exactement comme si on avait ajouté de la potasse. Si l'éthylamine pouvait être fabriquée en grand, ce qui est loin d'être impossible, elle offrirait aux chimistes un réactif sûr et commode dans une foule de cas. Elle servirait, en particulier, avec plus d'avantage que la potasse, à la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer, qu'il est si pénible d'effectuer complétement à l'aide du dernier réactif.

L'éthylamine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Lorsqu'on ajoute un grand excès d'éthylamine à du sel ammoniac et qu'on évapore à siccité, il ne reste que du chlorhydrate d'éthylamine. Lorsqu'on sature à moitié par l'acide sulfurique un mélange d'un excès d'éthylamine avec de l'ammoniaque, le résidu

renferme du sulfate d'éthylamine accompagné de quelques traces seulement de sulfate d'ammoniaque. On peut donc appliquer à la séparation de l'éthylamine et de l'ammoniaque le procédé de saturation fractionnée que M. Liebig a mis en usage pour la séparation des acides gras. Toutefois, d'après ce qui précède, ce procédé n'a pas une rigueur absolue; mais il permet de se procurer au moins des résidus dans lesquels il ne reste que des traces d'ammoniaque. On trouvera plus loin la description d'un procédé qui permet de séparer l'ammoniaque, la méthylamine et l'éthylamine (voyez sulfate d'éthylamine).

La composition de l'éthylamine anhydre se représente par la formule



$$C^4 H^7 Az$$

qui se déduit des analyses suivantes:

I. $0^{gr},266$ de matière ont fourni $0^{gr},533$ d'acide carbonique, et $0^{gr},379$ d'eau. Le liquide était renfermé dans une ampoule bouchée avec une quantité de cire pesant $0^{gr},003$ et ayant par conséquent fourni par la combustion $1^{gr},010$ d'acide carbonique, et $0^{gr},005$ d'eau qu'il faut retrancher des chiffres précédents.

II. $0^{gr},239$ de matière ont fourni 64,6 CC d'azote à la température de 13° et à la pression de $0^{m},755$.

Ces nombres donnent en centièmes:

	Expérience.		Théorie.				
Carbone	53,61	//	C^4	—	24	—	53,33
Hydrogène......	15,60	//	H^7	—	7	—	15,53
Azote..........	//	31,45	Az	—	14	—	31,12
							100,00

Étudions maintenant quelques réactions dans lesquelles l'éthylamine se décompose.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ÉTHYLAMINE.

Quelques grammes d'éthylamine pure ont été vaporisés lentement et la vapeur a été dirigée à travers un tube de porcelaine étroit renfermant qnelques fragments de porcelaine. Dès que l'air a été chassé de l'appareil, on a recueilli le gaz, après l'avoir dirigé à travers un tube rempli d'eau. Cette eau tenait en suspension de l'oxyde de mercure, finement broyé et destiné à retenir l'acide prussique qui se forme en abondance pendant l'opération. Le gaz lavé a été recueilli dans des flacons pleins de mercure. Une analyse eudiométrique a montré qu'il était formé essentiellement par de l'hydrogène mélangé avec une quantité relativement petite d'un gaz carburé, et qu'il ne renfermait que des traces d'azote.

Après l'opération, l'eau de lavage était devenue fortement ammoniacale. Soumise à la distillation, elle a laissé dégager une grande quantité d'ammoniaque ordinaire. Le résidu de l'ébullition, débarrassé par la filtration de la poudre grise qu'il tenait en suspension, a laissé déposer par l'évaporation une quantité notable de cyanure de mercure.

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHYLAMINE.

Le chlore réagit immédiatement sur la solution d'éthylamine. La réaction se fait avec production de chaleur et elle est accompagnée d'un dégagement insignifiant de gaz azote. Il se forme de l'éthylamine bichlorée et du chlorhydrate d'éthylamine, comme le fait voir l'équation suivante :



$$3\,C^4H^7Az + 4\,Cl = 2\,Cl\,H, C^4H^7Az + C^4 \left\{ \begin{matrix} H^5 \\ Cl^2 \end{matrix} \right\} Az.$$

Pour préparer l'éthylamine bichlorée j'ai fait arriver un courant de chlore lavé dans une solution d'éthylamine assez étendue et renfermée dans un tube large de trois centimètres, auquel se trouvait soudé, à la partie inférieure, un tube d'un centimètre seule-

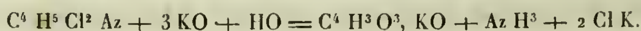
ment de diamètre. A mesure que le chlore arrive dans la solution il est absorbé, et, si l'on n'avait soin de refroidir la liqueur en plongeant le tube dans la glace, le dégagement de chaleur que produit la réaction pourrait donner lieu à la décomposition partielle du produit. L'éthylamine bichlorée qui se forme avec la plus grande facilité tombe en grosses gouttes au fond de la solution, et vient se rassembler dans le tube étroit dans lequel le produit déjà formé se trouve soustrait à l'action d'un excès de chlore qui le décompose. La réaction est terminée lorsque le chlore n'est plus absorbé. On trouve alors dans le tube inférieur un liquide jaune, limpide, souvent rempli de petits cristaux provenant sans doute de l'action d'un excès de chlore. Pour le purifier on l'agite avec un peu d'eau pure et on le rectifie sur le chlorure de calcium.

A l'état de pureté c'est un liquide très-fluide, d'un jaune clair; son odeur est pénétrante et provoque la toux et le larmoiement. Il bout à 91°, et distille facilement en se condensant en un liquide limpide, qui, conservé pendant quelques jours, laisse déposer souvent de petites paillettes incolores. Lorsqu'on surchauffe sa vapeur dans un tube, elle détonne, sans cependant briser le vase.

Un excès de chlore solidifie l'éthylamine bichlorée en la transformant en petites paillettes.

L'ammoniaque liquide la dissout et la décompose du jour au lendemain.

La potasse caustique la décompose lentement; il se forme du chlorure de potassium, de l'acétate de potasse, et de l'ammoniaque. Il se dégage, en même temps, une petite quantité d'un gaz chloré, qui n'est pas de l'éther chlorhydrique, et il se forme quelques gouttelettes d'un liquide huileux, d'une odeur fort désagréable, rappelant, jusqu'à un certain point, l'odeur alliacée que répand l'éther cyanhydrique impur. Ces deux derniers produits sont sans doute le résultat d'une décomposition secondaire. La réaction principale s'exprime d'une manière fort nette par la formule suivante :



$$C^4\,H^5\,Cl^2\,Az + 3\,KO + HO = C^4\,H^3\,O^3,\,KO + Az\,H^3 + 2\,Cl\,K.$$

La production de l'acide acétique dans cette circonstance, la transformation des alcaloïdes dans les acides dérivés comme eux des alcools correspondants me paraissent un fait digne de remarque. Je l'ai d'ailleurs vérifié par l'analyse. Après avoir sursaturé et distillé avec de l'acide sulfurique le résidu de la réaction, j'ai traité le liquide distillé renfermant de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique par un excès d'hydrate d'oxyde de plomb. La liqueur filtrée et ne renfermant plus que de l'acétate de plomb a été décomposée par l'acide sulfurique, et distillée de nouveau. Le produit de la distillation a été soumis à l'ébullition avec de l'oxyde d'argent, et filtré. Par le refroidissement, il a laissé déposer en abondance des lamelles d'acétate d'argent [1].

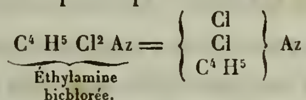
0gr, 472 de cet acétate d'argent ont laissé par la calcination 0gr, 303 d'argent métallique, soit, 64, 20 p. 0/0 : la théorie exige 64, 66 p. 0/0. Je dois ajouter que pendant la saturation de l'acide acétique par l'oxyde d'argent une portion de ce dernier a été réduit. Il se pourrait donc qu'indépendamment de l'acide acétique il se fût formé dans cette réaction une petite quantité d'acide formique.

[1] Si les espèces chlorées des autres alcaloïdes azotés avaient une constitution analogue à celle de l'éthylamine bichlorée, la réaction de la potasse sur ces composés permettrait de préparer artificiellement une série d'acides aujourd'hui inconnus. C'est ainsi que l'aniline bichlorée pourrait se décomposer en chlorure de potassium, ammoniaque, et en un acide $C^{12} H^4 O^4$, homologue avec l'acide benzoïque :



$$C^{12} H^5 Cl^2 Az + K^3 O^3 + HO = KO, C^{12} H^3 O^3 + Az H^3 + 2 KCl.$$

J'ajouterai, cependant, qu'il est probable que la constitution de l'aniline bichlorée n'est pas la même que celle de l'éthylamine bichlorée. L'aniline bichlorée, d'ailleurs difficile à obtenir, est encore une base; l'éthylamine bichlorée est parfaitement neutre. La constitution de ces deux substances est probablement exprimée par les formules suivantes :



$$\underbrace{C^4 H^5 Cl^2 Az}_{\text{Éthylamine bichlorée.}} = \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ C^4 H^5 \end{matrix} \right\} Az$$



$$\underbrace{C^{12} H^5 Cl^2 Az}_{\text{Aniline bichlorée.}} \quad \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^{12} (H^2 Cl^2) \end{matrix} \right\} Az$$

(Voyez Hofmann, *Philosophical Transactions*, part I, for 1850, p. 111.)

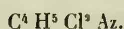
L'éthylamine bichlorée a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},344$ de matière ont donné 0,2665 d'acide carbonique, et 0,140 d'eau.
II. $0^{gr},281$ de matière ont donné 0,710 de chlorure d'argent.
III. $0^{gr},281$ de matière provenant d'une autre préparation ont donné 0,705 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.			Théorie.		
	I.	II.	III.			
Carbone.......	21,12	"	"	C^4	24	21,05
Hydrogène.....	4,51	"	"	H^5	5	4,38
Chlore........	"	62,07	62,50	Cl^2	71	62,28
Azote.........	"	"	"	Az	14	12,29
					114	100,00

D'après ces analyses, la composition de l'éthylamine bichlorée est représentée par la formule :


$C^4 H^5 Cl^2 Az.$

Dans son travail intéressant sur les espèces chlorées de l'aniline, M. Hofmann a prouvé que dans ces substances le caractère basique de l'aniline allait en diminuant à mesure que le nombre des équivalents de chlore augmente dans la combinaison. L'aniline bichlorée et l'aniline trichlorée sont encore des bases, quoique leurs caractères basiques soient moins prononcés que ceux de l'aniline. Dans l'éthylamine bichlorée, au contraire, les propriétés basiques si énergiques de l'éthylamine sont complétement effacées par l'introduction dans la molécule de deux équivalents de chlore. On peut donc supposer que dans l'éthylamine bichlorée le chlore s'est substitué aux deux molécules d'hydrogène basique de l'ammoniaque, tandis que la molécule d'éthylamine qui remplace la troisième molécule d'hydrogène de l'ammoniaque est demeurée intacte.

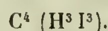
ACTION DU BROME SUR L'ÉTHYLAMINE.

Lorsqu'on traite une solution concentrée d'éthylamine par du brome, on observe une réaction fort vive et qui donne lieu à un dégagement considérable de chaleur. Pour modérer la réaction, il est bon d'ajouter le brome petit à petit et de refroidir à la glace la solution d'éthylamine. Chaque goutte de brome, en tombant dans le liquide, détermine à la surface la formation de nuages blancs très-épais ; après quelques instants de contact, la goutte de brome qui est tombée au fond se décolore, diminue peu à peu et finit par se dissoudre dans le liquide. Il se forme, sans aucun doute, un produit de substitution analogue au composé chloré, mais ce composé se dissout dans la solution concentrée de bromhydrate d'éthylamine, qui se forme en même temps. Quand la réaction est terminée, ce qu'on reconnaît à ce que le brome ne se décolore plus dans le liquide devenu neutre, on trouve au fond de la solution de bromhydrate d'éthylamine une petite quantité d'un liquide huileux coloré en jaune orangé foncé, qui est probablement l'éthylamine bibromée. La plus grande partie de cette substance demeure dans le liquide aqueux; on peut la retirer en agitant celui-ci avec de l'éther et en laissant évaporer dans une soucoupe la solution éthérée. On obtient ainsi un liquide coloré en rouge orangé et qui, agité avec une solution faible de potasse caustique, perd un petit excès de brome, qui lui donne cette coloration. Il est plus dense que l'eau; son odeur est piquante et analogue à celle du composé chloré. Je n'en ai pas fait l'analyse.

ACTION DE L'IODE SUR L'ÉTHYLAMINE.

L'iode réagit immédiatement sur une solution d'éthylamine, en donnant lieu à un dégagement de chaleur et en se transformant en un liquide fort épais, opaque et coloré en bleu noir. En même temps il se forme de l'iodhydrate d'éthylamine. La production de ce sel, ainsi que les analyses suivantes, prouve que l'iode a réelle-

ment décomposé l'éthylamine, en se substituant à de l'hydrogène. Ce cas de substitution, d'ailleurs très-rare, donne lieu à la formation d'un corps iodé dont les propriétés physiques et chimiques s'éloignent considérablement des propriétés si nettes qui appartiennent aux corps chlorés obtenus par substitution. L'éthylamine biiodée est un corps très-instable; quand on le distille, il laisse dégager de l'iode, et si l'on élève la température, il passe en même temps un liquide brun foncé, et il reste un résidu de charbon. L'alcool et l'éther le dissolvent. La potasse caustique ne le décompose pas instantanément, ce qui prouve bien que l'iode est entré par substitution dans la combinaison. Cependant du jour au lendemain la décomposition est complète. Il se forme de l'iodure de potassium, un peu d'iodate de potasse, et une quantité assez notable d'un corps jaune cristallin peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, mais ne cristallisant pas de cette dissolution. Cette substance iodée, dont j'ai fait beaucoup d'analyses, ne m'a pas présenté une composition bien définie. Je suppose que c'est un mélange de plusieurs matières et je ne pense pas qu'elle renferme le composé homologue de l'iodoforme



$$C^4 (H^3 I^3).$$

Voici d'ailleurs les résultats que l'éthylamine biiodée a donnés à l'analyse :

I. 0gr,523 de matière ont donné 0gr,159 d'acide carbonique, et 0gr,096 d'eau.
II. 0gr,749 de matière provenant d'une autre préparation ont donné 0gr,217 d'acide carbonique, et 0gr,134 d'eau.
III. 0gr,9365 de matière ont donné 0gr,286 d'acide carbonique, et 0gr,152 d'eau.
IV. 0gr,599 de matière décomposée par la chaux au rouge ont donné 0gr,961 d'iodure d'argent.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.				Théorie.		
	I.	II.	III.	IV.			
Carbone.....	8,28	7,90	8,33	//	C^4 —	24 —	8,13
Hydrogène...	2,03	1,98	1,80	//	H^5 —	5 —	1,69
Iode........	//	//	//	86,38	I^2 —	252 —	85,42
Azote.	//	//	//	//	Az —	14 —	4,76
						295	100,00

Sans doute ces analyses auraient été plus correctes si j'avais eu le moyen de purifier l'éthylamine biiodée, mais je pense qu'elles suffisent pour justifier la formule



$$C^4 H^5 I^2 Az.$$

CHLORHYDRATE D'ÉTHYLAMINE.

Pour obtenir ce sel on peut décomposer l'éther cyanurique dans un appareil disposé comme celui qui sert à la préparation du chlorhydrate de méthylamine (voir page 15). Il est plus commode cependant de décomposer par la potasse l'éther cyanique lui-même. La réaction s'accomplit immédiatement à la température ordinaire en donnant lieu à un dégagement notable de chaleur. Il convient de se servir pour cette expérience d'un flacon à l'émeri, dont on fixe solidement le bouchon et que l'on a soin de refroidir. On accélère la décomposition en l'agitant une ou deux fois ; au bout de cinq minutes l'éther cyanique a disparu, et on ne trouve plus dans la liqueur alcaline que du carbonate de potasse et de l'éthylamine. Pour la séparer, on fait bouillir le liquide dans un ballon surmonté d'un tube à deux angles droits, et l'on dirige les vapeurs d'éthylamine dans un flacon renfermant un peu d'eau et refroidi. Après avoir saturé par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et l'on dissout le résidu dans l'alcool concentré et bouillant. Par le refroidissement de la solution alcoolique, le chlorhydrate d'éthylamine se dépose sous la forme de larges feuilles.

Les cristaux de chlorhydrate d'éthylamine, complétement débarrassés d'humidité dans le vide sec, commencent à fondre à 76° et sont complétement fondus à 80°. Par le refroidissement, le sel fondu se prend, dans le tube dans lequel on a fait l'expérience, en une masse cristalline demi-transparente et fendillée.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate d'éthylamine à une température plus élevée, il émet des vapeurs et entre en ébullition de 315° à 320°. Par le refroidissement, il se prend, après avoir été

soumis à l'action de cette température élevée, en une masse d'un blanc laiteux qui n'a plus rien de cristallin. Chose remarquable, le sel ainsi modifié ne fond qu'à une température très-élevée. Le tube très-fin et fermé par les deux bouts qui contenait les cristaux fondus à 80° a été plongé pendant quelques instants dans un bain d'huile bouillante. Par le refroidissement le sel fondu s'est pris en une masse d'un blanc laiteux qui a été chauffée de nouveau dans un bain d'huile. A 260° la fusion du sel modifié n'était complète que sur quelques points.

Le chlorhydrate d'éthylamine est un sel très-déliquescent; sa dissolution aqueuse le laisse déposer sous forme de beaux prismes striés. Traitée par un amalgame de potassium, elle dégage de l'hydrogène et il se dissout de l'éthylamine ; sa composition est représentée par la formule



$$C^4 H^7 Az, H Cl,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},394$ de ce sel ont donné $0^{gr},353$ d'eau, et $0^{gr},418$ d'acide carbonique.
II. $0^{gr},311$ de matière ont donné $0^{gr},548$ de chlorure d'argent.
III. $0^{gr},3695$ de matière ont donné $0^{gr},400$ d'acide carbonique, et $0^{gr},3325$ d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.		
	I.	II.			
Carbone... ...	28,93	29,52	C^4	— 24	— 29,44
Hydrogène.....	9,94	9,99	H^8	— 8	— 9,81
Chlore........	43,58	//	Cl	— 35,5	— 43,55
Azote.........	//	//	Az	— 14	— 17,20
				81,5	100,00

CHLORHYDRATE D'ÉTHYLAMINE ET DE PLATINE.

On prépare ce sel double en mêlant des solutions concentrées de chlorure de platine et de chlorhydrate d'éthylamine et en y ajoutant de l'alcool. Le précipité jaune que l'on obtient ainsi est

exprimé et redissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement le chlorhydrate d'éthylamine et de platine se sépare en belles tables d'un jaune orangé foncé.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},382$ ont donné 0,149 de platine.

II. $0^{gr},6585$ ont donné $0^{gr},197$ d'eau, et $0^{gr},229$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},3005$ décomposés au rouge par la chaux ont donné $0^{gr},510$ de chlorure d'argent.

IV. $0^{gr},498$ ont donné $0^{gr},195$ de platine.

V. $0^{gr},459$ ont donné $0^{gr},1795$ de platine.

VI. $0^{gr},606$ ont donné $1^{gr},045$ de chlorure d'argent.

VII. $0^{gr},8595$ ont donné 42,6, CC d'azote, à la température de 18°, et à la pression de $0^{m},753$.

Ces nombres donnent en centièmes.

	Expériences.			Théorie.		
	I.	II.	III.			
Carbone	9,48	"	"	C^4 —	24	— 9,55
Hydrogène	3,31	"	"	H^8 —	8	— 3,18
Chlore	42,65	"	"	Cl^3 —	106,5	— 42,41
Platine	39,00	39,15	39,10	Pt —	98,6	— 39,26
Azote	5,61	"	"	Az —	14	— 5,60
					251,1	100,00

CHLORHYDRATE DOUBLE D'ÉTHYLAMINE ET DE MERCURE.

On l'obtient en mélangeant des équivalents égaux de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'éthylamine ; il cristallise plus facilement que le sel de méthylamine correspondant, mais il ne forme pas de cristaux aussi volumineux ; il se dépose en petites paillettes blanches de sa dissolution alcoolique.

Ce sel m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},7835$ de matière ont donné $0^{gr},3165$ d'acide carbonique, et $0^{gr},274$ d'eau.

II. $0^{gr},499$ de matière ont donné $0^{gr},660$ de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.		
Carbone......	11,01	C^4	24	11,01
Hydrogène.....	3,88	H^8	8	3,67
Chlore........	32,71	Cl^2	71	32,56
Mercure......	//	Hg	101	46,33
Azote.........	//	Az	14	4,43
			218	100,00

et s'accordent parfaitement avec la formule



$$C^4 H^7 Az, H Cl + Hg Cl.$$

CHLORHYDRATE DOUBLE D'ÉTHYLAMINE ET D'OR.

Ce sel double s'obtient comme le précédent et forme de très-beaux cristaux prismatiques d'un jaune d'or, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il renferme



$$C^4 H^7 Az, H Cl. + Au Cl^3,$$

comme le font voir les analyses suivantes :

I. $0^{gr},693$ de matière ont donné $0^{gr},158$ d'acide carbonique, et $0^{gr},149$ d'eau.
II. $0^{gr},359$ de matière ont donné par la calcination $0^{gr},1845$ d'or.
III. $0^{gr},2995$ de matière décomposée par la chaux au rouge ont donné $0^{gr},446$ de chlorure d'argent.

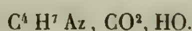
Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.		
Carbone......	6,21	C^4	24	6,20
Hydrogène....	2,38	H^8	8	2,06
Chlore.......	36,83	Cl^4	142	36,69
Or...........	51,39	Au	199	51,42
	//	Az	14	3,63
			387	100,00

CARBONATE D'ÉTHYLAMINE.

Pour préparer ce sel, j'ai mélangé du chlorhydrate d'éthylamine fondu et bien sec avec un excès de carbonate de soude des-

séché avec soin, et j'ai distillé le mélange dans une petite cornue. Il s'est dégagé d'abord des vapeurs blanches qui se sont condensées en une poussière blanche; puis des stries liquides sont venues se condenser le long du col de la cornue et se sont concrétées dans le ballon en une masse cristalline imprégnée d'un liquide fort épais. J'ai exprimé rapidement cette masse entre des feuilles de papier, et je l'ai soumise à l'analyse; mais les résultats que j'ai obtenus ne s'accordent pas bien avec la formule



$$C^4 H^7 Az, CO^2, HO.$$

J'ai obtenu un excès de carbone et un excès d'hydrogène, ce qui paraît indiquer que la composition de ce sel n'est pas bien définie, et qu'il renferme moins d'acide carbonique qu'il ne doit en contenir d'après la formule précédente.

Le carbonate d'éthylamine est un sel fortement alcalin; son odeur est ammoniacale et il répand, à la température ordinaire, des vapeurs qui bleuissent le papier de tournesol rouge. Il est très-déliquescent; il dissout le carbonate de cuivre et le carbonate de zinc hydratés.

CARBONATE ANHYDRE D'ÉTHYLAMINE.

Pour préparer ce sel, j'ai fait arriver un courant d'acide carbonique sec dans un ballon renfermant de l'éthylamine anhydre et entouré d'un mélange réfrigérant. L'acide carbonique a été absorbé, et le liquide s'est transformé en une masse pulvérulente d'un blanc de neige. Cette matière se dissout dans l'eau; la solution ne précipite pas instantanément le chlorure de baryum; le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps et à l'aide de la chaleur.

La composition de cette substance se trouve représentée par la formule



$$C^4 H^7 Az, CO^2$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

0gr,3595 de matière ont donné 0gr,585 d'acide carbonique et 0gr,345 d'eau,

qui donne en centièmes :

	Expérience.	Théorie.		
Carbone.......	44,37	C^5	— 30 —	44,77
Hydrogène.....	10,65	H^7	— 7 —	10,44
Azote.........	//	Az	— 14 —	20,89
Oxygène.......	//	O^2	— 16 —	23,90
			67	100,00

SULFHYDRATE D'ÉTHYLAMINE.

On obtient facilement des cristaux de ce sel en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans un ballon renfermant de l'éthylamine anhydre et entouré de glace. Les parois du ballon dans lequel se fait la saturation, et qu'il faut avoir soin de remplir d'hydrogène avant d'y faire arriver l'hydrogène sulfuré, se tapissent de cristaux incolores.

Le sulfhydrate d'éthylamine est un sel très-fusible et volatil. Par le refroidissement, le sel fondu se prend de nouveau en fort beaux cristaux qui présentent des lames rectangulaires paraissant appartenir à des prismes obliques à base rectangulaire, et terminés par des pointements à quatre faces.

La vapeur de ce sel est inflammable. A l'air il se colore en jaune et attire rapidement l'humidité en se transformant en gouttelettes jaunes. La solution dissout le sulfure d'antimoine hydraté et forme une liqueur incolore qui laisse déposer une poudre orangée par l'évaporation.

SULFATE D'ÉTHYLAMINE.

Sel déliquescent, incristallisable, très-soluble dans l'alcool et se desséchant dans le vide en une masse transparente d'apparence gommeuse.

La solubilité de ce sel dans l'alcool permet de séparer l'éthylamine de la méthylamine. Si l'on avait un mélange d'ammoniaque

de méthylamine et d'éthylamine, on pourrait, pour séparer ces trois alcaloïdes, commencer par saturer par l'acide chlorhydrique, évaporer à siccité et reprendre par l'alcool absolu. La presque totalité du chlorhydrate d'ammoniaque resterait comme résidu, tandis que les deux autres chlorhydrates se dissoudraient.

Après les avoir transformés en sulfates on les traiterait de nouveau par l'alcool, qui ne dissoudrait que le sulfate d'éthylamine.

NITRATE D'ÉTHYLAMINE.

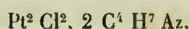
Il est facile d'obtenir ce sel en saturant l'éthylamine avec de l'acide nitrique. La dissolution, évaporée au bain-marie, laisse déposer quelquefois des cristaux sous forme de lamelles légères paraissant remplir entièrement le liquide sirupeux au milieu duquel ils s'étaient formés. Mais la quantité du sel cristallisé et très-déliquescent que j'ai obtenu a été en réalité très-peu considérable et insuffisante pour une analyse. Le liquide sirupeux décanté des cristaux a refusé de cristalliser, même après plusieurs semaines d'exposition dans le vide sec.

J'ai voulu examiner l'action de la chaleur sur le nitrate d'éthylamine : lorsqu'on chauffe le liquide sirupeux et incolore dont je viens de parler, il ne tarde pas à se décomposer en se colorant et en dégageant continuellement du gaz. Une fois bien commencée, la réaction continue d'elle-même sans qu'on ait besoin de chauffer; il arrive même un moment où il est impossible de la maîtriser, et où le liquide fortement coloré qui reste dans la cornue laisse dégager des torrents de gaz mélangés d'une vapeur facilement condensable en brouillards jaunes fort épais. Ce qui reste dans la cornue est une masse brune, qui laisse un résidu de charbon lorsqu'on pousse la distillation jusqu'au bout. Dans le récipient on trouve un liquide aqueux brun, sur lequel nagent quelques gouttelettes huileuses, dont l'odeur est particulière et désagréable. Quant aux gaz, ils sont inflammables et brûlent avec

une flamme jaune et livide qui indique la présence d'un composé azoté.

ACTION DE L'ÉTHYLAMINE SUR LE PROTOCHLORURE DE PLATINE.

L'éthylamine réagit immédiatement sur le protochlorure de platine en donnant lieu à un dégagement considérable de chaleur. On obtient d'abord une combinaison de ces deux corps, correspondant au sel vert de Magnus et qui constitue une poudre chamois, insoluble dans l'eau. La composition de cette substance est représentée par la formule



$$Pt^2 Cl^2, 2 C^4 H^7 Az,$$

comme le font voir les analyses suivantes :

I. $0^{gr},280$ de matière ont donné $0^{gr}1533$ de platine;

II. $0^{gr},469$ de matière ont donné $0^{gr},2325$ d'acide carbonique et $0^{gr},170$ d'eau.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expérience.	Théorie.				
Carbone.......	13,51	C^8	—	48	—	13,40
Hydrogène.....	4,02	H^{14}	—	14	—	3,90
Platine........	54,75	Pt	—	197,2	—	55,05
Azote.........	//	Az^2	—	28	—	7,81
Chlore........	//	Cl^2	—	71	—	19,84
				358,2		100,00

Pour obtenir avec l'éthylamine un sel correspondant aux composés de Reiset, il faut chauffer le composé précédent avec un excès d'éthylamine. Il est bon, pour ne pas perdre d'éthylamine, de faire cette opération dans un matras d'essayeur fermé à la lampe et placé dans un bain-marie. Au bout de quelque temps, la poudre chamois se dissout, quelquefois en entier, d'autres fois en laissant un résidu noir qui détonne lorsqu'on le chauffe et qui correspond probablement au platine fulminant.

La dissolution filtrée et évaporée laisse déposer de magnifiques

cristaux prismatiques incolores, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et qui constituent le chlorhydrate d'une base nouvelle renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du platine.

J'ai fait de nombreuses analyses de cette belle combinaison sans avoir obtenu des résultats s'accordant parfaitement avec une formule.

Voici quelques-unes de mes analyses :

I. $0^{gr},4195$ de matière ont donné $0^{gr},279$ d'eau et $0^{gr},314$ d'acide carbonique;

II. $0^{gr},373$ de matière ont donné $0^{gr},276$ d'acide carbonique, et $0^{gr},2365$ d'eau;

III. $0^{gr},364$ de matière cristallisée trois fois dans l'alcool absolu ont donné $0^{gr},1465$ de platine;

IV. $0^{gr},241$ de matière ont donné $0^{gr},097$ de platine;

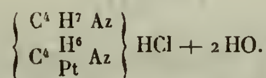
V. $0^{gr},350$ de matière ont donné $0^{gr},141$ de platine;

VI. $0^{gr},296$ de matière calcinés au rouge avec de la chaux ont donné $0^{gr},173$ de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.						Théorie.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
Carbone....	20,2	20,1	//	//	//	//	C^8 —	48 —	19,82
Hydrogène...	7,3	7,0	//	//	//	//	H^{16} —	16 —	6,61
Platine......	//	//	40,2	40,2	40,3	//	Pt —	98,6 —	40,72
Chlore......	//	//	//	//	//	14,4	Cl —	35,5 —	14,66
Azote.......	//	//	//	//	//	//	Az^2 —	28 —	11,56
Oxygène....	//	//	//	//	//	//	O^2 —	16 —	6,63
								242,1	100,00

On voit que ces analyses ont donné un léger excès de carbone et d'hydrogène et pas assez de platine pour bien s'accorder avec la formule



$$\left\{\begin{matrix} C^4\,H^7\,Az \\ C^4\,{H^6 \atop Pt}\,Az \end{matrix}\right\} HCl + 2HO.$$

Pour dissiper les doutes qui me restaient sur la véritable composition de la base platinée dont j'ai d'abord obtenu l'hydrochlorate, j'ai transformé une partie de ce sel en sulfate. Pour cela je

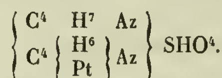
l'ai décomposé avec du sulfate d'argent, j'ai séparé le chlorure d'argent par le filtre et j'ai obtenu par l'évaporation de la liqueur le sulfate de la base platinée qui formait des cristaux incolores et assez volumineux. Pour les purifier je les ai redissous dans l'eau pure, et j'ai précipité la solution par l'alcool absolu. Le précipité, parfaitement blanc, a été soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},4153$ de matière ont donné $0^{gr},3065$ d'acide carbonique et $0^{gr},226$ d'eau;
II. $0^{gr},419$ de matière ont donné $0^{gr},1735$ de platine.

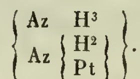
Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.				
Carbone.......	20,12	C^8	—	48	—	20,22
Hydrogène.....	6,04	H^{13}	—	13	—	5,97
Platine........	41,40	Pt	—	98,6	—	41,67
Azote.........	//	Az^2	—	28	—	11,83
Acide sulfurique.	//	SHO^4	—	49	—	20,31
				236,6		100,00

Ces résultats s'accordent bien avec la formule

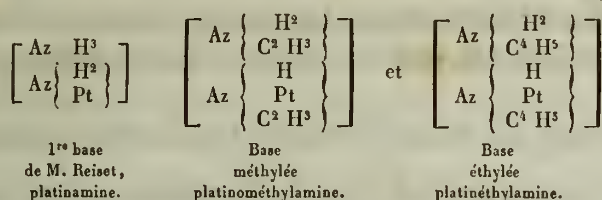


D'après cela, on voit que la base platinée, qui se forme avec une si grande facilité par l'action de l'éthylamine sur le protochlorure de platine, correspond réellement à la première des bases de M. Reiset



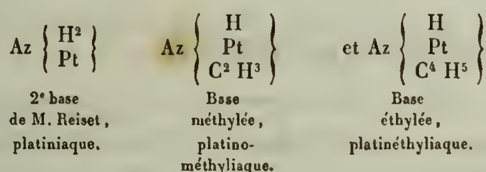
Cette base doit être envisagée comme une base conjuguée renfermant, à l'état de combinaison intime, deux molécules d'ammoniaque, dans lesquelles une molécule d'hydrogène a été remplacée par une molécule de platine. La constitution de la base platinée, dont je viens de décrire deux combinaisons, est

analogue. Elle résulte de l'union intime de deux molécules d'éthylamine, dans lesquelles un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent de platine. Les formules suivantes expriment la constitution d'une série de bases évidemment correspondantes.



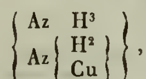
1re base de M. Reiset, platinamine. — Base méthylée platinométhylamine. — Base éthylée platinéthylamine.

Nul doute qu'on obtienne également la série suivante :

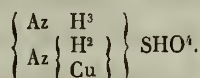


2e base de M. Reiset, platiniaque. — Base méthylée, platinométhyliaque. — Base éthylée, platinéthyliaque.

Dans ces combinaisons, le platine est évidemment substitué à de l'hydrogène. On conçoit fort bien que cette substitution ne change pas les propriétés du groupe moléculaire $2\,Az\,R^3$ dans lequel elle s'effectue. A ce compte-là, l'amidure de potassium $Az\left\{\begin{matrix}H^2\\K\end{matrix}\right\}$ devrait être une base puissante, et le serait certainement si les affinités puissantes du potassium ne rendaient pas la combinaison si instable. Lorsqu'on vient à remplacer l'hydrogène par un métal moins positif, comme le nickel, le cobalt ou le cuivre, on obtient de véritables bases conjuguées tout à fait analogues aux bases de M. Reiset. L'eau céleste renferme certainement



c'est-à-dire une base peu stable encore lorsqu'elle est libre, mais qui forme des combinaisons bien définies avec les acides. Le sulfate de cupramine renferme



OXALATE D'ÉTHYLAMINE.

On prépare ce sel directement en saturant l'éthylamine par l'acide oxalique. En évaporant la solution, on obtient des prismes droits, rhomboïdaux dont les sommets sont modifiés par des facettes.

Ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},3215$ de matière ont donné $0^{gr},475$ d'acide carbonique et $0^{gr},265$ d'eau ;

II. $0^{gr},338$ de matière ont donné $46^{cc},2$ d'azote à la température de 20° et à la pression de $0^{m}7645$.

Ces nombres donnent en centièmes :

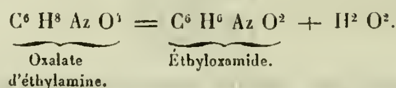
	Expériences.	Théorie.		
Carbone........	40,28	C^6 —	36 —	40,00
Hydrogène......	9,01	H^8 —	8 —	8,88
Azote..........	15,58	Az —	14 —	15,55
Oxygène........	//	O^4 —	32 —	35,57
			90	100,00

et s'accordent avec la formule



$$C^4 H^7 Az, C^2 HO^4.$$

Lorsqu'on chauffe l'oxalate d'éthylamine, il se décompose facilement et perd deux équivalents d'eau en se transformant en *éthyloxamide.* L'équation suivante rend compte de cette réaction remarquable par sa netteté.

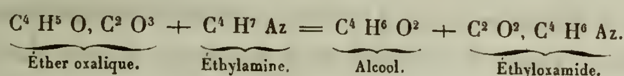


$$\underbrace{C^6 H^8 Az O^4}_{\text{Oxalate d'éthylamine.}} = \underbrace{C^6 H^6 Az O^2}_{\text{Éthyloxamide.}} + H^2 O^2.$$

Lorsqu'on mélange l'oxalate d'éthylamine avec un excès d'acide oxalique, et qu'on maintient l'oxalate acide en fusion au bain d'huile à la température de 180°, il se forme, comme je m'en suis assuré, une petite quantité d'acide *éthyloxamique.*

ÉTHYLOXAMIDE.

On prépare ce composé très-facilement en faisant réagir l'éthylamine sur l'éther oxalique. Il se forme de l'alcool et il se dépose de l'éthyloxamide, comme le fait voir l'équation suivante :



$$\underbrace{C^4H^5O, C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2, C^4H^6Az}_{\text{Éthyloxamide.}}$$

L'éthyloxamide se distingue de l'oxamide par une plus grande solubilité dans l'alcool et dans l'eau. Elle cristallise du premier de ces liquides en belles aiguilles prismatiques. Elle est volatile et se condense en cristaux lanugineux à la surface des corps froids. La potasse la dédouble en acide oxalique et éthylamine. L'acide phosphorique anhydre la charbonne.

La composition de l'éthyloxamide se trouve exprimée par la formule



$$C^6H^6AzO^2,$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

$0^{gr},2895$ de matière ont donné $0^{gr},529$ d'acide carbonique et $0^{gr},223$ d'eau.

ce qui donne en centièmes :

	Expérience.	Théorie.		
Carbone........	49,83	C^6	— 36 —	50,00
Hydrogène......	8,55	H^6	— 6 —	8,33
Azote..........	//	A^2	— 14 —	19,44
Oxygène........	//	O^2	— 16 —	22,23
			72	100,00

ACÉTATE D'ÉTHYLAMINE.

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'éthylamine dans un ballon renfermant de l'acide acétique cristallisable et entouré de glace, on obtient une masse cristalline d'une blancheur éclatante et très-

déliquescente, qui constitue l'acétate d'éthylamine. L'acide phosphorique anhydre réagit vivement sur ce sel, qui se charbonne sans donner naissance à un composé correspondant à l'acétonitrile.

ÉTHYLACÉTAMIDE.

L'éther acétique se dissout facilement dans l'éthylamine aqueuse. La solution, évaporée d'abord au bain-marie et puis dans le vide sec, se concentre peu à peu en un liquide sirupeux qui refuse de cristalliser : c'est l'éthylacétamide. Ce corps se distingue de l'acétamide par son état liquide, par sa volatilité; il entre en ébullition vers 200°, et passe à la distillation en n'éprouvant qu'une décomposition insignifiante.

La potasse caustique décompose l'éthylacétamide en éthylamine et acide acétique. L'acide phosphorique anhydre la charbonne. D'après son mode de formation et d'après la manière dont la potasse la décompose, elle doit renfermer



$$C^8\,H^9\,Az\,O^2 = C^4\,H^3\,O^2,\,Az\left\{\begin{matrix}H\\C^4\,H^5\end{matrix}\right\}$$

AMYLAMINE.

Cette base se forme, par la réaction de la potasse sur les éthers, amylcyanique et amylcyanurique.

Pour la préparer à l'état de pureté, on décompose le chlorhydrate d'amylamine par la chaux, dans un appareil distillatoire. Pour priver complétement d'eau l'alcali qui s'est condensé dans le récipient, il est bon de le rectifier sur la potasse ou sur la baryte caustiques.

L'amylamine pure est un liquide léger très-fluide, parfaitement incolore; son odeur rappelle à la fois celle de l'ammoniaque et celle des composés amyliques; sa causticité est extrême. A la température de 18° sa densité est de 0,7503; elle bout à 95°. A l'approche d'un corps en combustion elle brûle avec une flamme

éclairante et livide sur les bords et à la fin de la combustion. Exposée à l'air, elle en attire l'acide carbonique, et les parois du vase dans lequel on la conserve se recouvrent d'un enduit cristallin de carbonate d'amylamine.

Elle se mêle à l'eau en toutes proportions. La dissolution ainsi obtenue précipite presque tous les sels métalliques, comme le fait voir le tableau suivant :

RÉACTIONS DE L'AMYLAMINE.

SELS DE	PRÉCIPITÉ	COLORÉ EN	EXCÈS D'AMYLAMINE.
Magnésie.........	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Alumine..........	Précipité floconneux.	Blanc............	Soluble.
Chrome..........	Précipité.........	Vert.............	Insoluble.
Sesquioxyde de fer..	Précipité.........	Jaune brun.......	Insoluble.
Urane...........	Précipité floconneux.	Jaune serin.......	Insoluble.
Nickel...........	Précipité.........	Vert pomme......	Insoluble.
Cobalt...........	Précipité.........	....	Insoluble.
Zinc.............	Précipité gélatineux.	Blanc............	Insoluble.
Manganèse........	Précipité.........	Blanc qui brunit à l'air...........	Insoluble.
Cuivre...........	Précipité.........	Blanc bleuâtre.....	Soluble, liqueur bleue
Argent...........	Précipité floconneux qui s'attache aux parois..........	Brun clair........	Soluble dans un grand excès.
Nitrate mercureux..	Précipité.........	Brun noir........	Insoluble.
Chlorure mercurique...........	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Acétate de plomb...	Pas de précipité....	....	
Nitrate de plomb...	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Cadmium.........	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Bismuth..........	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Protochlorure d'étain	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Antimoine........	Précipité.........	Blanc............	Insoluble.
Or..............	Précipité qui s'agglutine et s'attache aux parois......	Brun jaune........	Soluble dans un grand excès, surtout si l'on chauffe.
Platine...........	Précipité épais formé par des paillettes.	Jaune pâle........	Soluble dans l'eau chaude.

La composition de l'amylamine se trouve exprimée par la formule



$$C^{10} H^{13} Az$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

$0^{gr},314$ de matière ont donné $0^{gr},7865$ d'acide carbonique, et $0^{gr},423$ d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.	Théorie.				
Carbone......	68,52	C^{10}	—	60	—	68,96
Hydrogène....	15,03	H^{13}	—	13	—	14,94
Azote........	//	Az	—	14	—	16,10
				87		100,00

CHLORHYDRATE D'AMYLAMINE.

Pour obtenir ce sel, on prend le produit de la distillation du cyanate de potasse et du sulfamylate de potasse, et on le distille avec une solution concentrée de potasse. Les éthers amylcyanique et amylcyanurique, que renferme ce produit distillé, se décomposent en carbonate de potasse et en amylamine ; la décomposition de l'éther amylcyanurique par l'alcali est plus difficile que celle de l'éther amylcyanique et ne se fait bien que lorsque toute l'eau a distillé et que la potasse se trouve à l'état d'hydrate fondu. Quand la réaction est terminée on trouve dans le récipient un liquide fortement alcalin, quelquefois séparé en deux couches et dont il est facile d'extraire l'amylamine en le saturant par l'acide chlorhydrique.

La liqueur filtrée et évaporée au bain-marie fournit un chlorhydrate parfaitement neutre, qu'une nouvelle cristallisation permet d'obtenir sous forme d'écailles blanches, grasses au toucher, assez solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Ce sel n'est pas déliquescent à l'air.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},2695$ de matière ont donné $0^{gr},3685$ de chlorure d'argent.

$0^{gr}3715$, de matière ont donné $0^{gr},3845$ d'eau, et $0^{gr},658$ d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.				
Carbone.......	48,30	C^{10}	—	60	—	48,58
Hydrogène.....	11,48	H^{14}	—	14	—	11,33
Chlore........	28,32	Cl	—	35,5	—	28,73
Azote........	″	Az	—	14	—	11,36
				123,5		100,00

Cette analyse s'accorde parfaitement avec la formule



$$C^{10} H^{13} Az, H Cl.$$

J'ai vérifié l'exactitude de cette formule en analysant le sel double qui se précipite lorsque l'on mélange des solutions concentrées de chlorure de platine et d'hydrochlorate d'amylamine. Comme il est assez soluble dans l'eau, il convient d'ajouter un peu d'alcool au mélange. Après avoir recueilli et exprimé le précipité, on le redissout dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se précipite sous forme de belles paillettes d'un jaune d'or, dont la composition se représente par la formule



$$C^{10} H^{13} Az, H Cl, Pt Cl^2$$

qui se déduit des analyses suivantes :

$0^{gr},3405$ de matière ont donné $0^{gr},496$ de chlorure d'argent.
$0^{gr},5075$ de matière ont donné $0^{gr},381$ d'acide carbonique, et $0^{gr},222$ d'eau.

Ces nombres donnent les résultats numériques suivants :

	Expériences.	Théorie.				
Carbone......	20,47	C^{10}	—	60	—	20,47
Hydrogène....	4,85	H^{14}	—	14	—	4,77
Azote........	″	Az	—	14	—	4,77
Chlore.......	35,88	Cl^3	—	106,5	—	36,33
Platine.......	″	Pt	—	98,6	—	33,66
				293,1		100,00

BROMHYDRATE D'AMYLAMINE.

J'ai obtenu ce sel en faisant réagir le brome sur l'amylamine. La réaction donne lieu à des gouttelettes insolubles d'un composé bromé dérivé de l'amylamine par substitution en même temps qu'il se forme du bromhydrate d'amylamine.

Ce sel n'est pas déliquescent; il fond à une température très-élevée en émettant des vapeurs blanches inflammables. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, qui le précipite en paillettes nacrées de sa dissolution alcoolique concentrée.

Lorsqu'on ajoute de l'amylamine à de l'éther oxalique, le mélange s'échauffe beaucoup et se prend en une masse cristalline formée par des aiguilles soyeuses très-fines entrelacées les unes dans les autres. Ces aiguilles fondent à 139°. A une température plus élevée, la matière fondue émet des vapeurs abondantes et finit par se volatiliser sans laisser de résidu. C'est *l'amyloxamide.* Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dont il se dépose presque entièrement par le refroidissement.

J'essayerai de rattacher quelques considérations théoriques aux faits que je viens d'exposer. Parmi les questions que soulève la découverte des ammoniaques composées, une des plus intéressantes est relative à la constitution de ces bases organiques. Comme je l'ai déjà indiqué dans un travail antérieur, on peut les envisager de deux manières différentes, qui se déduisent en quelque sorte des deux hypothèses que l'on a faites sur la constitution des alcools et des éthers.

Si l'on attribue à l'hydrogène bicarboné $C^4 H^4$ la propriété de s'unir intimement à une molécule d'eau pour constituer l'éther ordinaire, rien n'empêche de supposer que cet hydrogène carboné et ses homologues possèdent aussi la propriété de s'unir intimement à une molécule d'ammoniaque.

On conçoit fort bien que la molécule neutre de l'hydrogène carboné, en s'associant intimement, en se conjuguant en quelque sorte avec la molécule d'ammoniaque, ne fasse pas perdre à cette dernière ses propriétés de base énergique. D'après cette manière de voir, la constitution des ammoniaques composées serait exprimée par la formule générale $C^n H^n$, Az H^3 et l'on serait amené à assimiler ces combinaisons d'hydrogènes carbonés et d'ammoniaque à celles que l'on désigne sous le nom de combinaisons conjuguées.

Quelques développements dans lesquels nous allons entrer à ce sujet feront voir ce que ce rapprochement peut avoir de fondé.

Les corps qui ont toujours servi de type à la classe, aujourd'hui si nombreuse, des combinaisons conjuguées, sont des composés qui se forment par la réaction d'un grand nombre d'acides sur les substances organiques les plus variées.

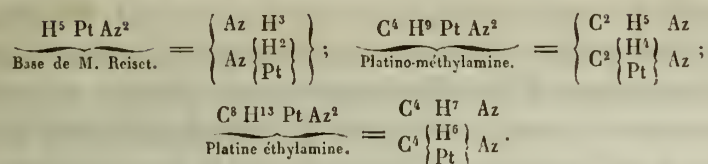
L'acide sulfurique, par exemple, en s'associant les éléments d'un hydrogène carboné d'un alcool, donne naissance à un acide conjugué dont les propriétés diffèrent notablement de celles que possédaient les deux substances avant leur combinaison. Un des traits les plus caractéristiques du nouveau composé, c'est son peu de stabilité, c'est la tendance qu'il possède de reformer, sous l'influence de différents réactifs, les deux molécules primitives ou l'un ou l'autre de leurs dérivés. Tout le monde connaît la facilité avec laquelle l'acide sulfovinique régénère l'acide sulfurique et l'alcool.

Si cette condition d'instabilité devait être un caractère essentiel des composés conjugués, il faut l'avouer, les ammoniaques ne mériteraient pas d'être placées au nombre de ces combinaisons; car nous avons eu occasion de faire remarquer la grande stabilité de ces composés, dont la molécule résiste à des agents même très-énergiques, comme le chlore, par exemple, sans se subdiviser. Cette stabilité tend à faire supposer que le mode de combinaison que nous offrent les ammoniaques est bien plus intime que l'affinité qui préside aux combinaisons conjuguées.

D'ailleurs, abstraction faite des propriétés des combinaisons conjuguées, il y a dans leur mode de formation et dans leur constitution certaines particularités que nous ne retrouvons pas dans les ammoniaques. Lorsque deux groupes réagissent l'un sur l'autre, de manière à donner naissance à une combinaison conjuguée, on observe ordinairement qu'il y a formation et élimination d'un troisième corps comme, par exemple, d'une ou plusieurs molécules d'eau; de telle sorte que la composition de la combinaison conjuguée est représentée par celle des deux groupes primitifs, moins l'eau qui a été éliminée. C'est ainsi que l'acide hippurique renferme tous les éléments de l'acide benzoïque, tous ceux du glycocolle, moins de l'eau; que les acides cholique et choléique renferment tous les éléments de l'acide cholalique, ainsi que ceux du glycocolle ou de la taurine, moins de l'eau; que les acides viniques, les éthers et les corps gras, que l'on peut à bon droit ranger au nombre des combinaisons conjuguées, ont une constitution analogue. Si donc on voulait supposer que les bases ammoniacales renferment de l'ammoniaque ordinaire toute formée, un hydrogène carboné tout formé, cette hypothèse éloignerait ces corps des combinaisons conjuguées les mieux caractérisées, auxquelles elle ne peut pas s'appliquer.

Il faut dire, cependant, qu'on a rangé au nombre des combinaisons conjuguées certains corps pour lesquels on ne saurait invoquer la loi de formation et la constitution que nous venons d'indiquer. C'est ainsi que l'acide formobenzoïlique renferme tous les éléments de l'acide formique et de l'hydrure de benzoyle; que parmi les bases, la cyaniline renferme tous les éléments du cyanogène et de l'aniline; que la mélaniline renferme intégralement une molécule d'aniline et une molécule de cyaniline. Sans même chercher nos exemples si loin, nous voyons que dans la platinamine, une des bases de M. Reiset, dans la platino-méthylamine et la platinéthylamine, deux molécules alcalines se sont groupées ensemble sans qu'il y ait eu élimination d'un autre corps, et qu'il s'est formé ainsi des bases complexes, de véritables molécules conjuguées,

dont on peut représenter la composition par les formules suivantes :



$$\underbrace{H^5\,Pt\,Az^2}_{\text{Base de M. Reiset.}} = \left\{\begin{array}{l} Az\ H^3 \\ Az \left\{\begin{array}{l} H^2 \\ Pt \end{array}\right\} \end{array}\right\} ; \quad \underbrace{C^4\,H^9\,Pt\,Az^2}_{\text{Platino-méthylamine.}} = \left\{\begin{array}{l} C^2\ H^5\ Az \\ C^2 \left\{\begin{array}{l} H^4 \\ Pt \end{array}\right\} Az \end{array}\right. ;$$

$$\underbrace{C^8\,H^{13}\,Pt\,Az^2}_{\text{Platine éthylamine.}} = \begin{array}{l} C^4\ H^7\ Az \\ C^4 \left\{\begin{array}{l} H^6 \\ Pt \end{array}\right\} Az \end{array} .$$

Les composés dont nous venons de parler nous offrent, on le voit, un genre de combinaison qui serait précisément celui dans lequel l'ammoniaque ordinaire $Az\ H^3$ serait engagée dans les ammoniaques composées. La molécule $Az\ H^3$ serait conjuguée avec une molécule $C^n\ H^n$ sans qu'il y ait eu élimination d'un autre corps.

Telle n'est cependant pas la manière de voir à laquelle nous donnons la préférence. Il est plus simple et plus conforme à l'état actuel de la science de considérer les bases ammoniacales comme de l'ammoniaque ordinaire, dans laquelle une molécule d'hydrogène a été remplacée par un hydrogène carboné de la formule $C^n H^{n+1}$. Les arguments que l'on peut invoquer en faveur de cette seconde hypothèse sont au nombre de trois. Elle paraît appuyée d'abord par la découverte de M. Hofmann, qui a trouvé que les bases ammoniacales se formaient par l'action réciproque de l'ammoniaque et des éthers bromhydriques. Si l'on adopte la théorie des radicaux alcooliques, ce fait reçoit une explication simple et satisfaisante. En effet, la réaction est déterminée par la grande affinité du brome pour l'hydrogène; la molécule d'hydrogène qui est ainsi éliminée est remplacée par le radical alcoolique devenu libre, et il se forme la nouvelle base ammoniacale qui se combine à l'acide bromhydrique.

Un second argument qui a déjà été invoqué en faveur de l'existence des radicaux alcooliques dans les bases ammoniacales, c'est l'impossibilité de former avec ces corps des composés correspondant aux nitriles. Dans ses belles recherches sur l'aniline, qui est en définitive une base ammoniacale analogue à l'éthylamine,

M. Hofmann a prouvé que l'acide phosphorique anhydre, en réagissant sur certains sels d'aniline, donne lieu à une décomposition profonde; que la matière se charbonne, et qu'il est impossible d'obtenir un produit dérivant du sel d'aniline par l'élimination de quatre équivalents d'eau. Il en a conclu que l'aniline et les bases ammoniacales ne renferment plus d'ammoniaque toute formée, mais qu'un des équivalents d'hydrogène de la base se trouve remplacé par un radical alcoolique, de telle sorte qu'on ne trouve plus dans le sel qu'on soumet à l'action de l'acide phosphorique anhydre les quatre équivalents d'hydrogène existant dans AzH^3, HO et nécessaires à la formation de quatre molécules d'eau.

Mes expériences sur l'acétate d'éthylamine, l'éthylacétamide, l'éthyloxamide et la méthyloxamide, qui se charbonnent sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, confirment en tout point celles de M. Hofmann. Néanmoins, je n'attache pas une grande valeur aux conclusions que l'on peut déduire de ces expériences négatives, relativement à la constitution des bases organiques volatiles. Tous les chimistes qui ont préparé des nitriles par le procédé si élégant indiqué par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, savent combien cette opération est délicate, avec quelle facilité les sels ammoniacaux se charbonnent sous l'influence d'un excès d'acide phosphorique, et ne fournissent en définitive qu'une quantité peu considérable du nitrile correspondant.

Faut-il s'étonner dès lors si des sels moins simples dans leur constitution que les sels ammoniacaux ont une tendance plus grande encore à se décomposer complétement, à se charbonner sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre? l'hydrogène carboné conjugué avec l'ammoniaque doit nécessairement rendre la réaction plus compliquée, et il serait difficile de supposer que sous l'influence du plus énergique de tous les réactifs il n'éprouvât aucune espèce de décomposition.

Ces considérations sont, je le crains, de nature à atténuer un peu la valeur que l'on doit attribuer au second argument que nous venons de discuter.

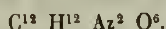
Voici maintenant un autre argument en faveur de l'existence des groupes alcooliques dans la molécule même des bases ammoniacales.

Il y a une substance neutre, le furfurol, sur laquelle l'ammoniaque réagit avec la plus grande facilité. Si l'on exprime la composition du furfurol par la formule



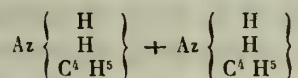
$$C^{30} H^{12} O^{12},$$

deux molécules d'ammoniaque $Az^2 H^6$ interviennent dans la réaction, six molécules d'eau sont éliminées et il se forme de la furfuramide



$$C^{12} H^{12} Az^2 O^6.$$

Si, comme il est permis de le supposer, cette formation d'eau provient d'une véritable réduction des six molécules d'hydrogèn de l'ammoniaque par six molécules d'oxygène du furfurol, il est clair qu'une base ammoniacale dont deux équivalents ne renfermeraient plus six équivalents d'hydrogène basique [1], mais seulement quatre, ne pourrait plus donner lieu à l'élimination de six molécules d'eau, et que par conséquent le composé correspondant à la furfuramide ne pourrait plus se former : c'est en effet ce qui arrive. Les expériences que j'ai entreprises pour former par l'action de l'éthylamine et de la méthylamine sur le furfurol des substances correspondant à la furfuramide ont complétement échoué. L'huile se dissout dans la base ammoniacale, mais sans qu'il y ait réaction à froid, et si l'on chauffe, le liquide noircit et il se sépare une matière noire et résineuse qui ne renferme que des traces d'azote. Il doit en être ainsi si les bases ammoniacales renferment des groupes alcooliques substitués à l'hydrogène, car, dans ce cas, deux équivalents d'éthylamine, par exemple



$$Az \begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^4 H^5 \end{Bmatrix} + Az \begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^4 H^5 \end{Bmatrix}$$

[1] J'entends par hydrogène basique, les trois équivalents d'hydrogène de la molécule d'ammoniaque primitive



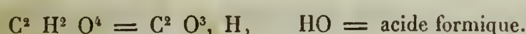
$$Az H^3$$

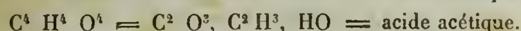
qui ne renferment en tout que quatre équivalents d'hydrogène basique, ne peuvent, en réagissant sur le furfurol, donner naissance à six molécules d'eau.

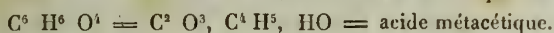
Les développements dans lesquels je viens d'entrer suffisent pour faire juger l'état de la question. Tout bien considéré, je donne la préférence à l'hypothèse qui admet dans les bases ammoniacales l'existence des groupes alcooliques substitués à l'hydrogène; j'ajoute cependant que je suis loin de considérer les arguments sur lesquels j'appuie cette hypothèse comme possédant le caractère de propositions rigoureusement démontrées. Si je fais cette restriction, si j'exprime ce doute à la fin de cette discussion, trop longue peut-être, c'est que je suis persuadé qu'il n'y a rien d'absolu en fait de théories chimiques, que nos hypothèses sont sujettes à caution, et que seuls les faits restent, pourvu qu'ils soient bien observés.

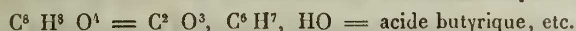
Quelle que soit l'hypothèse que l'on adopte sur la constitution des bases ammoniacales, je pense que l'on peut admettre, sans aucune hésitation, que ces bases sont homologues entre elles, et, si l'on veut, homologues avec l'ammoniaque. En effet, dans la série de ces bases, chaque terme diffère du terme précédent par les éléments $C^2 H^2$, et, de plus, il existe entre les propriétés de tous ces composés une analogie non moins frappante que celle que l'on observe entre les différents termes de la série homologue la mieux définie. La série des bases $C^n H^{n+3}$ est évidemment une série aussi bien caractérisée que la série des acides $C^n H^n O^4$. Or la manière dont se forme la série des bases homologues se trouve expliquée par leur constitution même. En partant de l'ammoniaque on fait une série de corps homologues en remplaçant successivement une molécule d'hydrogène de la combinaison primitive $Az H^3$ par chacun des termes de la série ascendante $C^n H^{n+1}$. Voilà en quelque sorte le mécanisme de la formation de la série homologue. On peut se demander si toutes les séries homologues se forment de la même manière, si en particulier la série des acides gras $C^n H^n O^4$ se forme par la substitution d'un terme $C^n H^{n+1}$ à

un équivalent d'hydrogène. Cette hypothèse a déjà été émise depuis longtemps par M. Kolbe, en ce qui touche les acides gras à quatre équivalents d'oxygène. Ce chimiste distingué admet que ces acides renferment une molécule d'acide oxalique intimement unie à un terme $C^n H^{n+1}$. Le tableau suivant donne une idée nette de l'hypothèse de M. Kolbe.

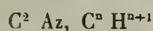

$C^2 H^2 O^4 = C^2 O^3, H, HO$ = acide formique.

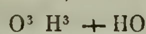

$C^4 H^4 O^4 = C^2 O^3, C^2 H^3, HO$ = acide acétique.

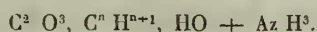

$C^6 H^6 O^4 = C^2 O^3, C^4 H^5, HO$ = acide métacétique.


$C^8 H^8 O^4 = C^2 O^3, C^6 H^7, HO$ = acide butyrique, etc.

On pourrait objecter à M. Kolbe que l'acide oxalique est probablement un acide bibasique, comme M. Gerhardt l'admet depuis longtemps; mais il serait facile de mettre cette théorie d'accord avec les faits en l'énonçant sous une forme un peu différente. On pourrait dire que les acides gras dérivent tous de l'acide formique CHO^3, HO par la substitution d'un terme $C^n H^{n+1}$ à l'équivalent d'hydrogène non capable d'être remplacé par un métal et faisant partie de la molécule de l'acide lui-même. A mon avis, l'hypothèse de M. Kolbe mérite une attention sérieuse, car elle se trouve appuyée par un certain nombre de faits. Ces faits sont : 1° la séparation des groupes $C^n H^{n+1}$ ou de leurs polymères $2C^n H^{n+1}$ dans l'électrolyse des acides volatils à quatre équivalents d'oxygène; 2° la formation des nitriles par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux de ces acides. Les nitriles ou les éthers cyanhydriques renferment précisément le groupe $C^n H^{n+1}$ que la théorie indique dans l'acide qui les a fournis; 3° la décomposition de ces mêmes nitriles sous l'influence de la potasse, comme le fait voir la formule suivante :


$C^2 Az, C^n H^{n+1}$


$O^3 H^3 + HO$


$C^2 O^3, C^n H^{n+1}, HO + Az H^3$.

Acide gras à 4 équivalents d'oxygène.

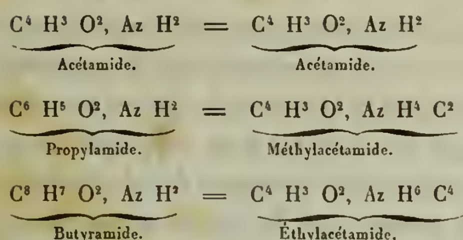
On le voit, si les bases ammoniacales se forment par la substi-

tution d'un groupe $C^n H^{n+1}$ à un équivalent d'hydrogène, il y a quelques raisons de croire que les acides volatils à quatre équivalents d'oxygène se forment de la même manière par la substitution d'un groupe $C^n H^{n+1}$ à un équivalent d'hydrogène de l'acide formique.

Dire maintenant que tous les corps homologues se forment de la même manière, ce serait évidemment aller au-devant des faits. Néanmoins, je crois qu'on resterait dans le vrai en retournant la proposition et en disant : Que toutes les fois que dans un groupe moléculaire on remplace un équivalent d'hydrogène faisant partie de la molécule elle-même par un groupe $C^n H^{n+1}$ on fait un corps homologue; on fait *un éther* ou *un acide vinique* lorsque l'on remplace l'hydrogène qui se trouve en dehors de la molécule.

La définition que M. Gerhardt a donnée des combinaisons homologues s'applique non-seulement à la série des bases ammoniacales, mais à tous leurs dérivés. Je prends des exemples : l'éthyloxamide est un homologue de la méthyloxamide; l'éthylacétamide est évidemment un homologue de la méthylacétamide : est-elle aussi un homologue de l'acétamide et de la butyramide? C'est plus douteux; mais je crois qu'on peut encore le soutenir, car il est évident que les formules de tous ces composés ne diffèrent que par $C^n H^n$, et que de plus, dans certaines réactions, je dirai même dans les réactions fondamentales, par exemple sous l'influence de la potasse, ils fournissent des produits de dédoublement homologues entre eux. J'ajoute qu'il est probable que dans d'autres réactions on n'observerait plus cette homologie. Mais quelle est donc la série où cette seconde condition, l'homologie entre les produits de dédoublement, se réalise pour *toutes* les réactions?

Si ces idées sont justes, on arrive à cette conséquence qu'un corps donné peut avoir deux homologues au même degré. C'est ainsi que l'éthylacétamide et la butyramide sont homologues au même degré de l'acétamide, comme le fait voir le tableau suivant :

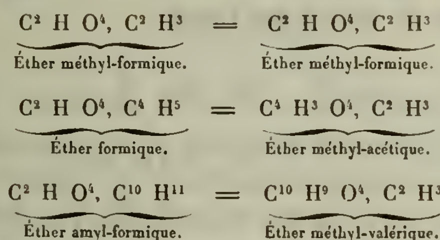


$C^4\,H^3\,O^2,\,Az\,H^2 = C^4\,H^3\,O^2,\,Az\,H^2$
Acétamide. — Acétamide.

$C^6\,H^5\,O^2,\,Az\,H^2 = C^4\,H^3\,O^2,\,Az\,H^4\,C^2$
Propylamide. — Méthylacétamide.

$C^8\,H^7\,O^2,\,Az\,H^2 = C^4\,H^3\,O^2,\,Az\,H^6\,C^4$
Butyramide. — Éthylacétamide.

Je pourrais citer un autre exemple de cette homologie en choisissant des combinaisons éthérées homologues entre elles :



$C^2\,H\,O^4,\,C^2\,H^3 = C^2\,H\,O^4,\,C^2\,H^3$
Éther méthyl-formique. — Éther méthyl-formique.

$C^2\,H\,O^4,\,C^4\,H^5 = C^4\,H^3\,O^4,\,C^2\,H^3$
Éther formique. — Éther méthyl-acétique.

$C^2\,H\,O^4,\,C^{10}\,H^{11} = C^{10}\,H^9\,O^4,\,C^2\,H^3$
Éther amyl-formique. — Éther méthyl-valérique.

Il nous reste une dernière question à discuter : elle a trait aux conséquences théoriques que l'on peut déduire de faits consignés dans ce Mémoire relativement à la constitution des bases organiques en général.

Les chimistes savent que la présence constante de l'azote dans les alcaloïdes naturels a fait supposer depuis longtemps que ces composés ne devaient leurs propriétés alcalines qu'à l'existence de l'ammoniaque toute formée et intimement combinée à leurs autres éléments. M. Berzélius a émis depuis longtemps l'hypothèse que les alcaloïdes n'étaient en quelque sorte que des combinaisons conjuguées d'ammoniaque. M. Liebig, de son côté, a soutenu que les alcaloïdes ne renfermaient pas de l'ammoniaque toute formée, mais qu'ils contenaient l'azote sous forme d'amidogène. On le voit, depuis longtemps on avait appliqué à la classe entière des alcaloïdes les hypothèses que nous avons indiquées en discutant la constitution des bases ammoniacales.

Je crois que le moment n'est pas encore venu de poser dans toute sa généralité la question de la constitution des bases orga-

niques. Pour nous renfermer dans les limites que nous tracent les faits observés, il convient de laisser pour le moment les alcaloïdes oxygénés en dehors de la discussion. Quant aux alcaloïdes volatils et non oxygénés, d'un côté, les faits rapportés dans ce Mémoire, et de l'autre les recherches récentes de M. Hofmann sur l'aniline nous autorisent à penser que la constitution de ces alcaloïdes est analogue à celle des bases ammoniacales; qu'en un mot, ces composés sont de véritables ammoniaques. Il suffira de jeter les yeux sur le tableau suivant pour saisir les rapports qui peuvent exister entre la composition de toutes ces bases :

Ammoniaque...........	$Az\ H^3$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H \end{matrix} \right\}$		
Méthylamine...........	$C^2\ H^5\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^2\ H^3 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^2\ H^2)$.
Éthylamine.............	$C^4\ H^7\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^4\ H^5 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^4\ H^4)$.
....	....	....	....	....	....
Butylamine ou pétinine....	$C^8\ H^{11}\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^8\ H^9 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^8\ H^8)$.
Amylamine.............	$C^{10}\ H^{13}\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{10}\ H^{10})$.
Nicotine ?..............	$C^{10}\ H^7\ Az$?	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{10}\ H^5 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{10}\ H^4)$.
Aniline.................	$C^{12}\ H^7\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{12}\ H^4)$.
Picoline................	$C^{12}\ H^7\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{12}\ H^4)$.
Toluidine...............	$C^{14}\ H^9\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{14}\ H^7 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{14}\ H^6)$.
Conicine................	$C^{16}\ H^{15}\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{16}\ H^{13} \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{16}\ H^{12})$.
Cumidine.	$C^{18}\ H^{13}\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{18}\ H^{11} \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{18}\ H^{10})$.
Leucole................	$C^{18}\ H^7\ Az$	=	$Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{18}\ H^5 \end{matrix} \right\}$	=	$Az\ H^3\ (C^{18}\ H^4)$.

J'ajoute en terminant qu'il n'est pas impossible que quelques-unes des bases oxygénées aient une constitution analogue à celle

des bases volatiles. Je prendrai pour exemple les urées. La composition de ces corps peut, en effet, être exprimée par la formule générale suivante,



dans laquelle un ou plusieurs équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par le terme $C^n H^{n+1}$, comme je le ferai voir dans un prochain Mémoire.

CONCLUSIONS [1].

1° Il existe une série d'alcalis organiques qui ont, avec l'ammoniaque, des rapports de composition identiques avec ceux que l'on remarque entre les différents termes de la série des acides gras et l'acide formique. Cette série de bases dérive des alcools correspondants comme la série des acides;

2° La série des ammoniaques se compose aujourd'hui de cinq termes, savoir :

L'ammoniaque	H^3 Az.
La méthylamine, ou la méthylammoniaque	C^2 H^5 Az.
L'éthylamine, ou l'éthylammoniaque	C^4 H^7 Az.
....	
La butylamine, ou la butylammoniaque (pétinine découverte par M. Anderson)	C^8 H^{11} Az.
L'amylamine, ou l'amylammoniaque	C^{10} H^{13} Az.

3° Il existe une analogie des plus remarquables entre les propriétés de tous ces alcalis artificiels et les caractères de l'ammoniaque elle-même ;

4° La constitution des alcaloïdes volatils a des rapports intimes avec la constitution des ammoniaques;

5° Les faits qui sont consignés dans ce Mémoire autorisent à

[1] A l'époque où ces conclusions ont été lues à l'Académie des Sciences (14 août 1849), on ne connaissait pas encore la propylamine, découverte depuis par MM. Wertheim et Anderson, et qui forme le quatrième terme de la série.

penser que l'on pourra former, avec les bases ammoniacales dérivées des alcools, la plupart des combinaisons que l'on obtient aujourd'hui avec l'ammoniaque. Ces combinaisons sont fort nombreuses, comme on sait. On peut dire qu'après l'eau, l'ammoniaque donne naissance aux composés les plus variés et les plus importants. Il en résulte qu'en répétant avec les quatre ammoniaques toutes les expériences que l'on a faites avec l'ammoniaque ordinaire, on pourra augmenter dans une proportion très-notable le nombre des combinaisons azotées que l'on connaît aujourd'hui.

Si l'on considère que chaque jour apporte à la science un nouveau tribut de découvertes, on peut craindre que cette abondance de matériaux, au lieu d'être un élément de progrès, constitue plutôt un embarras et peut-être une entrave. Je ne pense pas, cependant, que cette crainte soit fondée en ce qui touche les combinaisons que l'on pourra obtenir avec les ammoniaques; car chacun de ces nouveaux corps aura sa place toute marquée à l'avance, et viendra se ranger à côté de la combinaison ammoniacale correspondante. Il est possible même qu'à mesure que le cadre, que dès à présent on peut se tracer, viendra à se remplir, on rencontrera, parmi les termes de ces séries nouvelles, quelques substances déjà connues aujourd'hui, mais qui se trouvent isolées, et qu'il est impossible de rattacher à des groupes bien déterminés de corps analogues. J'ai l'intention de m'occuper de la préparation de quelques-unes de ces séries ammoniacales. Si dans le cours de ce travail je pouvais observer quelques faits dignes d'intérêt, je me ferais un devoir et un honneur de les exposer à l'Académie.

FIN.